

45

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

GENERAL LIBRARY
MAY 10 1921
UNIVERSITY OF MICH.

CHEMICAL LIBRARY
MAY 11 1921

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

41. Band, 6. und 7. Heft

(Mit 13 Textfiguren)

(Ausgegeben am 9. Dezember 1920)

Wien, 1920

Österreichische Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Akademie der Wissenschaften

Inhalt

	Seite
Zinke A. und Dzrimal J., Zur Kenntnis von Harzbestandteilen. 7. Mitteilung. Über das Lubanolbenzoat aus Siambenzoecharz. I. (Mit 7 Textfiguren)	423
Zellner J., Zur Chemie der höheren Pilze. XIV. Mitteilung: Über <i>Lactarius rufus</i> Scopol., <i>Lactarius pallidus</i> Pers. und <i>Polyporus hispidus</i> Fr.	443
Knöpfer G., Über die Einwirkung von Hydrazin auf Chloralhydrat . .	455
Gmachl-Pammer J., Notizen über das Erweichen des Kohlenstoffes. (Mit 2 Textfiguren)	467
Gartner E., Über das Mitwägen des Fällungsgefäßes bei quantitativen Mikroanalysen. Zwei auf diesem Prinzip beruhende Methoden. (Mit 4 Textfiguren)	477

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Holluta J. und Obrist J.,** Über die oxydimetrische Bestimmung des Mangans in flußsaurer Lösung. I. Mitteilung. (Mit 1 Textfigur.)
- Kremann R., Lupfer E. und Zawodsky O.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXVII. Mitteilung. Die binären Systeme von *m*- und *p*-Amidophenol mit Phenolen, beziehungsweise Nitrokörpern. (Mit 20 Textfiguren.)
- Kremann R. und Zawodsky O.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXVIII. Mitteilung. Das binäre System von *m*-Phenylendiamin mit 1, 2, 4-Dinitrophenol. (Mit 3 Textfiguren.)

Zur Kenntnis von Harzbestandteilen

7. Mitteilung

Über das Lubanolbenzoat aus Siambenzoeharz. I

Von

Alois Zinke und Johanna Dzrimal

Aus dem Chemischen Institute der Universität Graz

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1920)

Aus dem farblosen Kern der Siambenzoemandeln hat Fr. Reinitzer¹ neben dem Siaresinol, einer schön krystallisierten Harzsäure,² das Benzoat eines unbekannten Harzalkohols, den er Lubanol nannte, isoliert. Das Lubanolbenzoat, eine farblose, schön krystallisierte Verbindung, wird durch die Luft braun gefärbt, ist also sehr sauerstoffempfindlich. Diese Tatsache führte schon Reinitzer zur Vermutung, daß das von Tschirch und Lüdy³ aus der Siambenzoe isolierte, amorphe, bräunliche Siaresinotannol ein Zersetzungsprodukt ist. Von ähnlichen Überlegungen ausgehend, hat dann der eine⁴ von uns unabhängig von Tschirch⁵ die Vermutung ausgesprochen, daß die sogenannten »Resinotannole« keine ursprünglichen Harzsubstanzen seien.

¹ Arch. d. Pharm., 252, 341 (1914).

² Zinke und Lieb, Monatshefte für Chemie, 39, 95, 219, 627 (1918).

³ Arch. d. Pharm., 231, 461 (1893).

⁴ Siehe Zinke, Friedrich und Rollett, Monatshefte für Chemie, 41 (1920), und Zinke, Zur Chemie der Harze, Pharm. Monatshefte, Wien 1920.

⁵ Schweiz. Apothekerzeitung, 57, 61, 67 (1919).

Das Verhalten des Lubanolbenzoats ließ die Vermutung entstehen, daß es eine gewisse Ähnlichkeit habe mit dem von Schroeter und Mitarbeitern¹ seiner Struktur nach erschlossenen Guajakresinol sowie mit dem Larici- und Pinoresinol M. Bamberger's.² Herr Prof. Reinitzer gestattete uns in zuvorkommendster Weise, die chemische Untersuchung des Lubanolbenzoats vorzunehmen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen. Nicht nur infolge der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials, sondern auch wegen des empfindlichen Mangels an Lösungsmitteln und anderen Reagentien können unsere Untersuchungen nur langsam vorwärtsschreiten. Wenn sie deshalb noch nicht abgeschlossen sind, so zeigen sie immerhin, daß unsere Vermutungen richtig waren, auch können wir bereits ein Bild von der Konstitution des Lubanolbenzoats entwerfen.

Wie schon Fr. Reinitzer³ feststellte, enthält das Lubanolbenzoat außer dem Benzoylrest auch eine Methoxylgruppe und wie die Farbenreaktion mit Eisenchlorid zeigt, freie phenolische Hydroxyle.

Aus unseren Analysen des Benzoats sowie von Derivaten desselben geht hervor, daß dieser Verbindung die Formel $C_{17}H_{16}O_4$ zukommt. Nach bisherigen Untersuchungen ist sie optisch inaktiv. Das Lubanolbenzoat addiert leicht 1 Molekül Brom unter Bildung eines schön krystallisierten Dibromids. Es muß also in ihm eine reaktionsfähige Doppelbindung enthalten sein. Zieht man in Betracht, daß die Verbindung eine Benzoylgruppe $-O.COC_6H_5$, eine Methoxylgruppe $-O.CH_3$ und, wie aus der Summenformel hervorgeht, eine freie phenolische Hydroxylgruppe (deren Vorhandensein auch durch die Bildung eines Dibenzoats erwiesen wurde) enthält, so verbleibt ein unaufgeklärter Rest C_9H_7 , der die Doppelbindung enthalten muß. Aus der Zahl der Wasserstoffatome geht hervor, daß der

¹ G. Schroeter, L. Lichtenstadt und D. Irenau, B. 51, 1587 (1918).

² M. Bamberger und Mitarbeiter, Zur Kenntnis der Überwallungsharze. Monatshefte für Chemie, 12, 15, 18, 20, 21, 24.

³ Privatmitteilungen.

entsprechende Teil der Kohlenstoffatome des Restes in Form eines Benzolringes vorhanden sein muß.

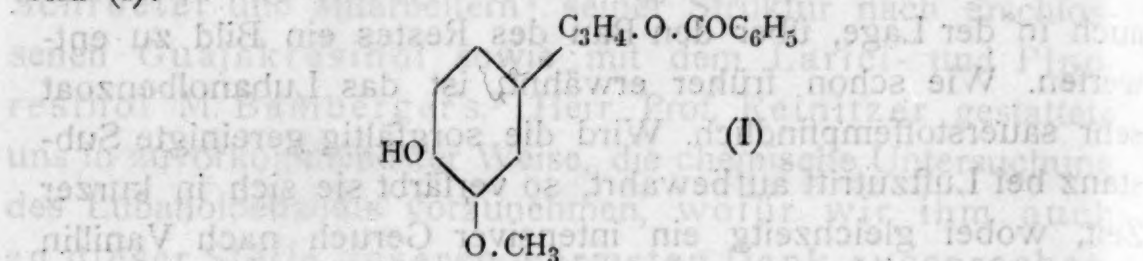
Durch nachstehend angeführte Beobachtungen sind wir auch in der Lage, über den Bau des Restes ein Bild zu entwerfen. Wie schon früher erwähnt, ist das Lubanolbenzoat sehr sauerstoffempfindlich. Wird die sorgfältig gereinigte Substanz bei Luftzutritt aufbewahrt, so verfärbt sie sich in kurzer Zeit, wobei gleichzeitig ein intensiver Geruch nach Vanillin auftritt. Es scheint also durch die Luftoxydation Vanillin gebildet zu werden. Tatsächlich erhielten wir auch durch nach verschiedenen Methoden ausgeführte Oxydationen des Lubanolbenzoats selbst, sowie des Verseifungsproduktes und des Lubanoldibenzoats, Substanzen, die intensiv nach Vanillin rochen. Leider konnten wir bisher alle diese Versuche nur mit so kleinen Mengen vornehmen, daß uns eine vollkommene Reindarstellung des gebildeten Vanillins noch nicht gelungen ist. Auch die Versuche, die auf eine Isolierung von Vanillinsäure hinzielten, führten aus denselben Gründen noch nicht zu einem vollen Erfolg. Trotzdem ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß bei der Oxydation Vanillin gebildet wird. Gestützt wird diese Auffassung noch durch folgende Beobachtung. Wird Lubanolbenzoat der trockenen Destillation unterworfen, so sublimiert zunächst Benzoesäure über, dann erhält man ein öliges Destillat, das intensiv nach Nelkenöl riecht. Es dürfte also in dem öligen Anteil Eugenol oder Isoeugenol enthalten sein. Auch Guajacol scheint bei der Destillation gebildet zu werden.

An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, daß M. Bamberger und E. Vischner¹ unter den Produkten der trockenen Destillation des Pinoresinols Eugenol oder Isoeugenol auffanden.

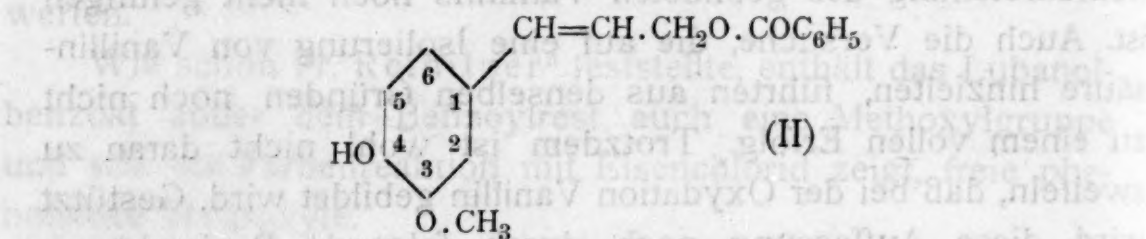
Der Geruch nach Nelkenöl tritt auch sehr deutlich auf, wenn man Lubanolbenzoat oder das unten noch zu besprechende Verseifungsprodukt in essigsaurer Lösung oder in Verteilung in verdünnter Schwefelsäure mit Zinkstaub reduziert. Auch diese Versuche konnten aus oben angeführten Gründen noch nicht ausgearbeitet werden.

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 952 (1900).

Faßt man die Ergebnisse unserer Untersuchungen zusammen, so erhält man für das Lubanolbenzoat das Formelbild (I):



Da bei der Reduktion Eugenol gebildet wird, muß der Rest $\text{—C}_3\text{H}_4\text{—}$ eine gerade Kette bilden und die Doppelbindung enthalten. Wie nachstehend ausgeführt,¹ ist es möglich, daß das Lubanolbenzoat das Benzoat des Coniferylalkohols (3-Methyläther des 3, 4-Dioxy-1-[γ -oxypropenyl]-benzol) ist und ihm also die Formel (II) zukommt:



Nicht nur die Bildung des Vanillins bei der Oxydation, sowie das Auftreten von Eugenol bei der Reduktion,² würde sich mit dieser Formel gut in Einklang bringen lassen, sondern es sprechen auch noch folgende Beobachtungen dafür.

Bei der Verseifung des Lubanolbenzoats hat schon Fr. Reinitzer³ eine braunstichige Substanz isoliert, die er nicht zur Krystallisation bringen konnte. Wir haben diese Versuche wiederholt und konnten diese Ergebnisse bestätigen. Auch wir erhielten bei den nach verschiedenen Methoden vorgenommenen Verseifungen immer nur amorphe, fast weiße bis braunrötlich gefärbte Produkte, von denen einige, wie unsere Analysen beweisen, nach der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, der

¹ Siehe auch Zinke, Zur Chemie der Harze. Pharm. Monatshefte, Wien. 1920. Im Druck.

² F. Tiemann und W. Haarmann, B. Z, 612 (1874); F. Tiemann, B. 8, 1130 (1875).

³ Privatmitteilung.

Summenformel des Coniferylalkohols, der ja entstehen müßte, wenn das oben entworfene Strukturbild richtig sein sollte, zusammengesetzt sind.

Tiemann und Haarmann¹ geben an, daß man aus alkalischen Lösungen des Coniferylalkohols, selbst bei vorsichtigstem Ansäuern, immer nur ein amorphes Polymerisationsprodukt erhält, das mit unserem Verseifungsprodukte wohl identisch sein könnte.

Je nach der Art der Verseifung und der Behandlung des entstandenen Produktes erhielten wir Substanzen, die nicht nur in ihrem Schmelzpunkt, sondern auch in ihrer Zusammensetzung verschieden waren. Bei Verseifung mit nicht zu konzentrierter alkoholischer oder wässriger Kalilauge, Ausfällen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure bekamen wir stets Substanzen, die um 100° schmolzen. Beim Umfällen dieser Produkte aus heißer Essigsäure mit Wasser oder bei kräftiger Verseifung entstanden Verbindungen, die wesentlich höher schmolzen (um 200°). Diese stimmen in ihrer Zusammensetzung sowie in den Eigenschaften mit dem Siarresinotannol Tschirch's und Lüdy's² überein, die aus ihren Analysen die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ berechnen. Die gefundenen Werte stimmen aber ebensogut auf $C_{20}H_{24}O_5$ oder $C_{20}H_{22}O_5$, welche Verbindungen durch Abspaltung von O, beziehungsweise H_2O aus 2 Molekülen der Verbindung $C_{10}H_{12}O_3$ entstehen könnten. Da jedoch keine dieser Substanzen bisher zur Krystallisation gebracht werden konnte und sie auch keinen scharfen Schmelzpunkt aufweisen, so muß, bevor man solche Schlüsse ziehen kann, das experimentelle Material vervollständigt werden.

Für das aus dem Coniferin, beziehungsweise aus dem Coniferylalkohol durch Säuren entstehende amorphe Produkt gibt Tiemann³ einen Erweichungspunkt von 150 bis 160° an. Da dieser von unseren Beobachtungen abweicht, sahen wir uns veranlaßt, das Polymerisationsprodukt des Coniferylalkohols zu untersuchen.

¹ A. a. O.

² A. a. O.

³ A. a. O.

Aus der Sammlung des Instituts stand uns eine kleine Menge reines Coniferin zur Verfügung. Wir unterwarfen dieses zunächst der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure. Das entstandene Produkt wurde je einmal aus Natronlauge und Essigsäure umgefällt. Wir erhielten so eine Substanz, die mit unserem höher schmelzenden Verseifungsprodukte nicht nur in ihrer Löslichkeit in organischen Mitteln, in ihrer Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure, sondern auch in ihrem Verhalten beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen vollkommen übereinstimmt. Auch das Gemisch der beiden Substanzen zeigte denselben Schmelzpunkt. Um nun zu sehen, ob man aus dem Coniferin auch tiefer schmelzende Produkte erhalten könne, versuchten wir die Spaltung des Glykosids mit Natronlauge. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mehrere Stunden lang mit fünfprozentiger wässriger Natronlauge gekocht. Verdünnte Salzsäure fällte aus der erkalteten Flüssigkeit fast weiße Flocken, die bei 70° sinterten und bei 120 bis 130° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie zeigen hierin große Ähnlichkeit mit unserem tiefer schmelzenden Verseifungsprodukte. Allerdings möchten wir hinzufügen, daß die Schmelzpunkte der Verseifungsprodukte sowie der amorphen Produkte aus Coniferin sehr unscharf sind und auch bei verschiedenen Versuchen variabel gefunden werden können, weshalb ein absolut sicherer Vergleich schwer möglich ist. Beide Reihen von Substanzen geben bei der Reduktion mit Zinkstaub in verdünnter Schwefelsäure deutlichen Nelkenölgeruch.

Unsere Vermutung, daß das Lubanolbenzoat ein Abkömmling des Coniferylalkohols ist, hat durch diese Beobachtungen an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Das Vorkommen von Vanillin in der Benzoe wird durch diesen Befund erklärt. Auch physiologisch dürfte es von großem Interesse sein, daß ein Abkömmling des Coniferylalkohols den Hauptbestandteil eines Harzes bildet.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen sei noch folgendes erwähnt. Wie der eine von uns schon früher ausführte,¹ ist es auffällig, daß Verbindungen, wie Guajacresinol

¹ Siehe Zinke, Friedrich und Rollett, Monatshefte für Chemie, 41 (1920), und Zinke, Zur Chemie der Harze. Pharm. Monatshefte, Wien 1920.

und Lubanolbenzoat, die durchaus keinen Zusammenhang in chemischer Hinsicht mit dem Cholesterin aufweisen, Cholesterinreaktionen geben. Frl. H. Wiesler hat nun auf Veranlassung des einen von uns einige einfachere Substanzen auf ihr Verhalten bei den Cholesterinreaktionen geprüft. Das Ergebnis dieser Versuche, von denen wir einige im experimentellen Teile anführen, zeigt, daß diese Reaktionen zur Charakterisierung von Gruppen unbrauchbar sind. Man muß also so weitgehende Spekulationen, wie sie Tschirch¹ auf Grund dieser Reaktionen aufstellt, als nicht genügend begründet, zurückweisen.

Anhangsweise sind im experimentellen Teile krystallographische Bestimmungen der *d*-Siaresinolsäure und der Säuren $C_{27}H_{40}O_4$, die Herr Dr. Karl Schulz im Mineralogischen Institut der Universität Graz durchgeführt hat, mitgeteilt.

Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Lubanolbenzoat.

Die Darstellung des Lubanolbenzoats geschah nach der von Fr. Reinitzer² angegebenen Methode.

Es sei uns gestattet, sie hier kurz, mit einigen Bemerkungen über die Gewinnung der *d*-Siaresinolsäure aus den Nebenprodukten, zu schildern.

Die Siambenzoemandeln³ wurden mit wenig eiskühlem Äther behandelt, bis der größte Teil der gelbroten Kruste gelöst war. Die mit wenig Äther nachgewaschenen, nunmehr weißen Mandeln wurden dann in zwei bis drei Anteilen in Äther gelöst. Die filtrierten ätherischen Lösungen wurden dann

¹ Über Resinole und Resinotannole. Schweiz. Apothekerzeitung, 57, 61, 67 (1919).

² Arch. d. Pharm., 252, 346 (1914).

³ Verwendet wurde Siambenzoe amygdaloides extra von der Firma G. und R. Fritz-Betzold & Süss in Wien sowie eine von Gehe & Comp. in Dresden stammende Droge, die uns Herr Prof. Reinitzer gütigst zur Verfügung stellte.

so lange mit Petroläther (Fraktion Kp. bis 45°) versetzt, als noch ein zäher, harziger Körper ausfiel. Als weiterer Zusatz von Petroläther ein feines Krystallpulver fällte, wurde von der harzigen Abscheidung abgegossen und die bis zur schwachen Trübung mit Petroläther versetzten ätherischen Lösungen an einem kühlen Orte stehen gelassen. Beim teilweisen Eindunsten krystallisierte das Lubanolbenzoat in derben Krystallwarzen aus. Bei längerem Stehen scheidet sich auch ein feiner, krystalliner Niederschlag von *d*-Siaresinolsäure ab, der entweder mechanisch oder durch Äther von dem leichter löslichen Lubanolbenzoat getrennt werden kann.

Die Mutterlaugen sowie besonders die erste ätherische Lösung geben beim Verdampfen zumeist harzige Rückstände, aus denen man durch Behandlung mit Natronlauge die *d*-Siaresinolsäure¹ über das Natriumsalz gewinnen kann.

Zur Reinigung wurde das Lubanolbenzoat aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz kalt in Äther gelöst und die mit tiefsiedendem Petroläther bis zur Trübung versetzten ätherischen Lösungen in lose verschlossenen Erlenmayerkölbchen stehen gelassen. Nach häufigem Umkrystallisieren scheidet sich die Substanz hie und da in sechseckigen Blättchen ab. Meist erhält man aber nur warzenartige Drusen, die sehr fest am Glase haften. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 72° (unkorr.).

Das Lubanolbenzoat ist unlöslich in Wasser und Soda-lösung, wenig löslich in heißem Ammoniak und Petroläther, löslich in Natronlauge und fast allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Eindunsten seiner Lösungen in Äther, Essigsäureäthylester, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert es aus. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist in dicken Schichten blutrot, in dünnen violett. In alkoholischer Lösung erhält man mit Eisenchlorid eine schöne smaragdgrüne Färbung. Erhitzt man die reine Substanz in einem Proberöhrchen, so schmilzt sie zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit zusammen, die sich in kurzer Zeit bräunt. Bei weiterem Erhitzen beginnt die

¹ Zinke und Lieb, Monatshefte für Chemie, 39, 99 (1918).

Flüssigkeit zu sieden, wobei sich Benzoesäure abspaltet. Unterbricht man bei diesem Punkte das Erhitzen, so riecht der dunkle Rückstand intensiv nach Nelkenöl. Erhitzt man weiter, so destilliert ein dunkles Öl, das vorwiegend guajacolähnlichen Geruch besitzt. Kocht man das Lubanolbenzoat in der Eprouvete einige Minuten mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub, so tritt intensiver Geruch nach Eugenol auf.

Zur Analyse wurde die mehrmals umkrystallisierte Substanz im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

0.1250 g Substanz gaben 0.3302 g CO_2 und 0.0550 g H_2O .

0.1105 0.2914 0.0520

0.1401 0.3698 0.0699

0.1497 0.3944 0.0787

3.908 mg 10.30 mg 2.12 mg

4.600 12.145 2.40

4.452 11.72 2.35

3.797 mg gaben bei der Mikromethoxylbestimmung 2.90 mg AgJ.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (284.22):

Ber. % C 71.81.

Gef. % C 72.07, 71.94, 72.01, 71.90, 71.88, 72.01, 71.81.

Ber. % H 5.67,

Gef. % H 5.82, 5.26, 5.58, 5.88, 6.07, 5.84, 5.91.

Ber. % $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ 10.91,

Gef. % $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ 10.09.¹

Lubanolbenzoatdibromid.

0.5 g reines Lubanolbenzoat wurden in 20 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst und in die gekühlte Lösung Brom im geringen Überschuß, in Form einer 10-prozentigen Brom-Schwefelkohlenstofflösung, zugegeben. Die Farbe des Broms verschwindet sehr rasch. Beim Eindunsten der Lösung an einem kühlen Orte schied sich das Bromderivat in prachtvollen, schwach rosagefärbten Nadelbüscheln ab. Die neue Verbindung

¹ Bei der Methoxylbestimmung fand Prof. Reinitzer 10.25% $\text{O} \cdot \text{CH}_3$, für das Molekulargewicht des Lubanolbenzoats als Mittel aus mehreren Bestimmungen 300 gegen 284.2 berechnet. Wir teilen diese Zahlen hier mit seiner gültigen Erlaubnis mit.

ist unlöslich in Wasser, kalter Natronlauge und Petroläther. In heißer Natronlauge ist sie teilweise löslich. Leicht löslich ist sie in Äther, heißem Alkohol, Aceton, heißem Eisessig, Essigester, kochendem Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Aus konzentrierten Lösungen in Schwefelkohlenstoff scheidet sie sich beim Erkalten in Nadelbüscheln ab. Noch schöner erfolgt die Abscheidung, wenn man die warme Lösung mit dem gleichen Volumen tiefsiedenden Petroläther (Siedep. bis 45°) versetzt.

Auch aus Äther-Petroläther wurden Krystalle erzielt. Das reine Lubanolbenzoatdibromid schmilzt bei 119 bis 120° . In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz in der Kälte mit gelber Farbe auf, die beim Erhitzen über Violett in ein schönes Blau umschlägt. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schwache Grünfärbung. Wird die Substanz im Proberöhrchen rasch erhitzt, so zersetzt sie sich unter stürmischer Bromwasserstoffentwicklung und es sublimieren farblose Nadeln weg (Benzoessäure), die sich aber durch irgendeine Beimengung an der Luft intensiv blau färben. Bei langsamer Destillation bleibt die Erscheinung der Blaufärbung aus.

4.700 mg Substanz gaben 7.925 mg CO_2 und 1.61 mg H_2O .

3.981 » 6.695 » 1.355 »

10.284 » 8.707 Ag Br.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Br}_2$: Ber. $\% \text{C}$ 45.96, $\% \text{H}$ 3.63, $\% \text{Br}$ 36.01.

Gef. $\% \text{C}$ 46.09, 45.86, $\% \text{H}$ 3.83, 3.81, $\% \text{Br}$ 36.04.

Lubanolbenzoat.¹

0.5 g reines Lubanolbenzoat wurden in ungefähr $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ Benzoylchlorid gelöst und die Lösung dann so lange mit zwölfprozentiger Natronlauge geschüttelt, bis der Benzoylchloridgeruch verschwunden war. Die weiße, flockige Abscheidung wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz zum Eindunsten hingestellt. Das Lubanolbenzoat

¹ Schon Fr. Reinitzer hat mit Erfolg versucht, das Lubanolbenzoat zu benzoylieren, das erhaltene Produkt jedoch nicht näher untersucht.

krystallisierte in weißen Nadeln aus, die aus Alkohol durch Zufügen von Wasser in der Siedehitze umkrystallisiert wurden. Die reine Verbindung sintert bei 70° und schmilzt bei 79 bis 80° . Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, heißem Eisessig, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Unlöslich ist sie in Petroläther. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist in dicken Schichten blutrot, in dünnen violett. Mit Eisenchlorid erhält man keine Farbenreaktion.

4.488 mg Substanz gaben 12.22 mg CO_2 und 2.210 mg H_2O .

4.484 " " 12.20 " 2.210 "

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5$: Ber. $\% \text{C}$ 74.21, $\% \text{H}$ 5.20.

Gef. $\% \text{C}$ 74.26, 74.21, $\% \text{H}$ 5.51, 5.52.

Lubanoldibenzoatdibromid.

Eine kleine Menge Lubanoldibenzoat wurde, gelöst in Schwefelkohlenstoff, mit Brom versetzt und die Lösung eindunsten gelassen. Es blieben Krystalldrüsen zurück, die von einer harzigen Masse eingeschlossen waren. Durch Anrühren mit warmem Alkohol wurde das Harz in Lösung gebracht und das Bromderivat aus siedendem Aceton, in dem es leicht löslich ist, durch Zufügen von Wasser bis zur Trübung umkrystallisiert. Die Substanz wurde so in breiten, zu Büscheln verwachsenen Nadeln erhalten, die bei 150° sintern und bei 153 bis 154° schmelzen.

In Natronlauge, Alkohol und Äther ist sie schwer löslich oder unlöslich, gelöst wird sie von Aceton, Essigester, heißem Eisessig und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Lubanoldibenzoatdibromid in der Kälte mit grünlich-gelber Farbe auf, beim Erwärmen wird die Lösung über grün rein blau.

4.156 mg Substanz gaben 8.05 mg CO_2 und 1.44 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Br}_2$: Ber. $\% \text{C}$ 52.57, $\% \text{H}$ 3.68.

Gef. $\% \text{C}$ 52.83, $\% \text{H}$ 3.88.

Verseifung des Lubanolbenzoats.

Von den zahlreichen Versuchen, die wir anstellten, sei der folgende angeführt.

Tschirch¹ und Lüdy finden für das Siarésinotannol im Mittel (aus 9 Analysen): % C 70·0, % H 6·91.

Beide Verseifungsprodukte geben beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub intensiven Eugenolgeruch.

Oxydationsversuche.

Von den Versuchen, das Lubanolbenzoat, das Lubanol-dibenzoat und die Verseifungsprodukte mit Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat und gelbem Quecksilberoxyd zu oxydieren, sei der folgende beschrieben:

0·3 g von dem höher schmelzenden Verseifungsprodukte wurden in sechszehntiger Natronlauge gelöst, mit gelbem Quecksilberoxyd² versetzt und 10 Stunden lang am siedenden Wasserbad erwärmt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde durch ein Faltenfilter gegossen und das Filtrat angesäuert, wobei es dann intensiv nach Vanillin riecht. Die abermals filtrierte Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat eindunsten gelassen. Der Rückstand bestand aus gelblichen, öligen Tröpfchen und weißen Nadelbüscheln. Zur Trennung wurde rasch mit wenig Äther abgespült, wobei nur das Öl in Lösung ging.

Die Krystalle gaben keine Reaktion mit Eisenchlorid, waren schwer löslich in kochendem Wasser, sinterten bei 200° und schmolzen bei 210° (Vanillinsäure? Fp. 211°).

Die ätherische Lösung wurde auf einem kleinen Uhrglase verdampft und der ölige Rückstand, der intensiv nach Vanillin riecht, einem Vorschlag Lüdy's³ folgend, auf dem Pregl'schen Trockenblock, der sich für solche Zwecke vorzüglich eignet, vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern sublimiert. Es wurden lange, weiße Nadeln erhalten, die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung gaben, bei 70° sinterten und bei 80 bis 82° schmolzen. Sie dürften, was auch der Geruch zeigt, Vanillin (Fp. 83°) sein. Zu einer weiteren Untersuchung reichten leider die bisher gewonnenen und zur Verfügung stehenden Mengen nicht aus.

¹ Harze und Harzbehälter, 1906, p. 210.

² D. R. P. Nr. 92466, Friedländer, IV, 1278.

³ Arch. d. Pharm., 231, 467 (1893).

Cholesterinreaktionen.

Bearbeitet von Hertha Wiesler.

Name der Verbindung	Salkowsky-Hesse'sche Probe		Liebermann'sche Cholestolprobe
	Farbe des Chloroforms	Farbe der Schwefelsäure	
Phytosterin aus Gras ¹	kirschrot, nach 15 Stunden violett	gelb	rot — violett — blau — grün
Coniferin	farblos	violett	grün — blau — blauviolett — violett
Lubanolbenzoat	violett (ein Tropfen auf ein Uhrglas gebracht, verblaßt über blau)	gelb — rot — blutrot	gelbgrün — grün — blau
Lubanol dibenzoat	schwach grünlich	violett — grün — braun — blutrot	gelbgrün — saftgrün
Lubanolbenzoatdibromid	farblos	grünlich — gelb — goldgelb	grün — blau
Verseifungsprodukt des Lubanolbenzoats	violett	braunrot	tiefviolett — blau — blau- grün
Eugenol (Kahlbaum)	olivgrün	intensiv blutrot	blutrot mit violettem Stich
Eugenolmethyliäther (Kahlbaum)	gelb	blutrot	intensiv smaragdgrün — purpurrot
Eugenolbenzoat	schwach rosa	gelb — braun — blutrot	braun
Vanillin	sehr schwach grünlich	grün — gelb	grün — goldgelb (fluoresziert grün)
Guajacol (Kahlbaum)	sehr schwach grünlich	grün — gelb	rosa — braunrosa
Brenzkatechin (Kahlbaum)	farblos	sehr schwach gelblich	sehr schwach gelblich

¹ Nach Tschirch, Harze und Harzbehälter, 1906, p. 1082, 1085.

Erwähnt sei noch, daß die Eisenchloridreaktion des Vanillins in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Benzoesäure ausbleibt.

d-Siaresinolsäure-Essigsäure.¹

Die Kryställchen sind kleine, sehr dünne, sechsseitige Plättchen, die nach einer Richtung immer in die Länge gezogen sind. Die häufigsten Formen sind in den Fig. 1, 2, 3 abgebildet. Für goniometrische Messungen eigneten sich die Krystalle nicht, da sie zu klein und dünn waren.

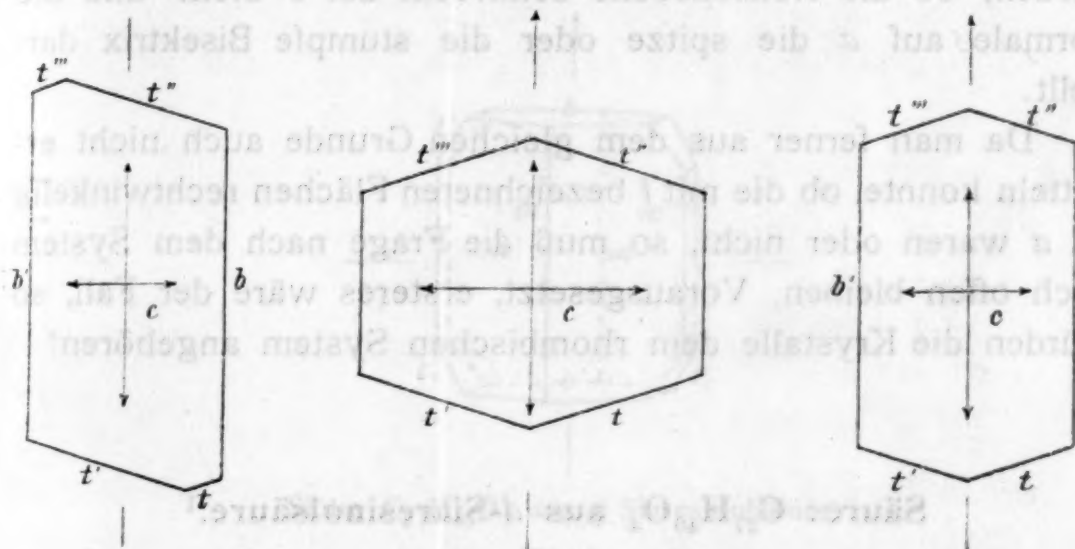


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

d-Siaresinolsäure—Essigsäure.

Die mikroskopischen Winkelmessungen sind in der nachfolgenden Winkeltabelle im Mittel angegeben.

	Typ. Fig. 1	Typ. Fig. 2	Typ. Fig. 3	Mittelwert
$b' : t''' =$	$106\frac{1}{2}^\circ$	$106\frac{1}{2}^\circ$	$105\frac{1}{2}$	106°
$b : t =$	106	108	107	$106\frac{1}{2}$
$t''' : t'' =$	$145\frac{1}{2}$	$145\frac{1}{2}$	$147\frac{1}{2}$	146
$t : t' =$	$147\frac{1}{2}$	146	146	147
$t'' : b =$	108	$108\frac{1}{2}$	107	$107\frac{1}{2}$
$t' : b' =$	109	108	107	108

¹ Zinke und Lieb, Monatshefte für Chemie, 39, 102 (1918). Zur Bildung der *d*-Siaresinolsäure-Essigsäure sei bemerkt, daß sie auch schon in der Kälte erfolgt. Sehr hübsch kann man dieselbe verfolgen, wenn man auf einem Objektträger zu amorpher Siaresinolsäure Eisessig hinzufließen läßt. Sobald der Eisessig mit der Substanz in Berührung kommt, bilden sich die Krystalle der Siaresinolsäure-Essigsäure.

A. Zinke.

Die Plättchen sind schwach doppelbrechend, die Auslöschungsrichtungen sind parallel und senkrecht zur Kante b , und zwar liegt die größere Elastizitätsachse parallel dieser Kante.

Der optische Achsenwinkel war groß und konnte nicht mehr gemessen werden, da die Austrittsstellen der Achsen nicht mehr sichtbar waren, sondern nur die Hyperbeln, wie bei einem optisch zweiachsigen Körper auf der Fläche a . Doch konnte wegen der Dünnhheit der Kryställchen nicht entschieden werden, ob die Achsenebene senkrecht auf b steht und die Normale auf a die spitze oder die stumpfe Bisektrix darstellt.

Da man ferner aus dem gleichen Grunde auch nicht ermitteln konnte, ob die mit t bezeichneten Flächen rechtwinkelig zu a waren oder nicht, so muß die Frage nach dem System noch offen bleiben. Vorausgesetzt, ersteres wäre der Fall, so würden die Krystalle dem rhombischen System angehören!

Säure: $C_{27}H_{40}O_4$ aus d -Siaresinolsäure.¹

Die Säure (aus Chloroform krystallisiert) bestand aus durchsichtigen, kleinen Kryställchen, die im wesentlichsten rhombische Tafeln mit den Winkeln 49° und 131° vorstellen. Jedoch ergaben diese Krystalle infolge ihrer schlechten Flächenentwicklung große Winkeldifferenzen, weshalb zum Umkrystallisieren geschritten wurde.

Besser entwickelte, wenn auch sehr kleine, durchsichtige Kryställchen bekommt man auf folgendem Wege: Die Säure wird heiß in Eisessig gelöst und zur Lösung eine geringe Menge Wasser zugefügt. Beim Abkühlen scheiden sich dann die Kryställchen aus.

Diese Krystalle haben prismatischen Habitus und bestehen vorwiegend aus 10 Flächen, wovon vier als Prisma, vier als Längsdoma und zwei als Basisfläche aufgefaßt werden können.

¹ Zinke und Lieb, Monatshefte für Chemie, 39, 633 (1918).

	Beobachtet	Berechnet
$m' : m = (\bar{1}\bar{1}0) : (110) =$	$47^{\circ} 58'$	—
$m'' : m''' = (\bar{1}10) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$47 \quad 51$	—
$m'' : m = (\bar{1}10) : (110) =$	$132 \quad 10$	$132^{\circ} 4'$
$m''' : m' = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$131 \quad 57$	$132 \quad 4$
$c : t = (001) : (011) =$	$51 \quad 51$	—
$c : t' = (001) : (0\bar{1}1) =$	$52 \quad 15$	—
$c' : t = (00\bar{1}) : (011) =$	$127 \quad 59$	$127 \quad 58$
$c : m = (001) : (110) =$	$90 \quad 7$	—
$c : m' = (001) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$90 \quad 5$	—
$c : b = (001) : (010) =$	$90 \quad 4$	—

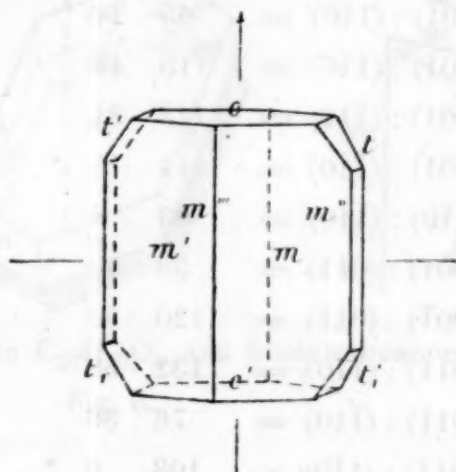
Säure $C_{27}H_{40}O_4$ aus *d*-Siaresinolsäure

Fig. 4.

Wenn man aus vorstehenden Winkelwerten, die allerdings nicht gut übereinstimmen, die Mittelwerte für

$$m : m = 47^{\circ} 56'$$

$$c : t = 52 \quad 2$$

nimmt, so berechnet sich daraus das Achsenverhältnis mit

$$a : b : c = 0.444 : 1 : 1.273.$$

Auf der Prismenfläche war parallel zur Kante zwischen (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$ der schiefe Austritt der Achsenebene sichtbar. Das Achsenbild war symmetrisch und die spitze Bisektrix positiv, die wirkliche Achsenebene liegt parallel zur Fläche (010) . Die spitze Bisektrix entspricht der kristallographischen Achse a .

Der Achsenwinkel konnte mit Hilfe der Schwarzmanschen Achsenwinkelskala mit 80° bestimmt werden.

Demnach gehören die Krystalle dem rhombischen System an. Ihr idealer Habitus ist in Fig. 4 abgebildet.

Säure: $C_{27}H_{40}O_4$ aus der *d*-Sumaresinolsäure.¹

Die krystallisierte Säure lag als weißes, körniges Pulver vor und war in dieser Form für eine krystallographisch-optische Untersuchung unbrauchbar. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Benzol wurden sehr kleine, durchsichtige Kryställchen erhalten, von denen auch einer gemessen werden konnte.

	Gemessen	Berechnet
$c : m' = (001) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$64^\circ - ' *$	—
$c' : m' = (00\bar{1}) : (\bar{1}10) =$	66 53	—
$c' : m = (00\bar{1}) : (110) =$	65 24	$65^\circ 44'$
$c' : m' = (00\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	115 43	116 —
$c : m'' = (001) : (\bar{1}10) =$	113 31	—
$c : m''' = (001) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	114 16 *	—
$m''' : m'' = (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{1}10) =$	63 8	64 28
$c : t = (001) : (011) =$	59 50 *	—
$c' : t = (00\bar{1}) : (011) =$	120 50	120 10
$t : m''' = (011) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	132 58	—
$t : m'' = (011) : (\bar{1}10) =$	76 36	76 54
$t : m' = (011) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	103 6 *	—

Daraus berechnet sich:

$$a : b : c = 0.728 : 1 : 1.918;$$

$$\alpha = 89^\circ 11', \quad \beta = 120^\circ 9\frac{1}{2}', \quad \gamma = 91^\circ 30'.$$

Bei der Untersuchung im Konoskop entpuppte sich der Krystall als Zwillings. Es war nämlich an beiden Enden des sechsseitigen Plättchens je ein Achsenbild eines anscheinend optisch einachsigen Körpers sichtbar (siehe Fig. 5).

Daß hier keine Verwechslung mit einem optisch zweiachsigen Krystall mit großem Achsenwinkel vorlag, beweist die Beobachtung, daß einerseits andere Krystallplättchen nur ein Achsenbild gaben, andererseits, daß an dem gemessenen Krystall sowohl im Mikroskop (125°) als auch am Goniometer ein einspringender Winkel beobachtet werden konnte.

In Fig. 6 ist der idealisierte Zwillings, bei dem nur die Domenfläche *t* weggelassen ist, wiedergegeben. Die Zwillingsbildung erfolgte nach der Fläche (001).

¹ Zinke, Monatshefte für Chemie, 40, 277 (1919).

Ein anderes Präparat derselben umkrystallisierten Säure, das aber nur im Mikroskop gemessen werden konnte, zeigte ebenfalls zwillingsähnliche Ausbildung, wie Fig. 7 zeigt.

Der einspringende Winkel wurde mit $152\frac{1}{2}^\circ$ gemessen, die spitzen mit 78° . Wegen Krümmung der umgrenzenden Flächen waren die Messungsergebnisse differierend. Die Lage der Auslöschungsrichtungen am Plättchen war ungefähr so, wie in Fig. 7 eingezeichnet ist. Es betrug der Winkel der Extinktion

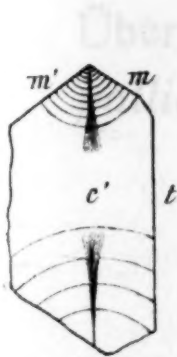


Fig. 5.

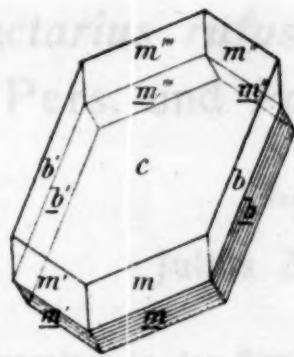


Fig. 6.

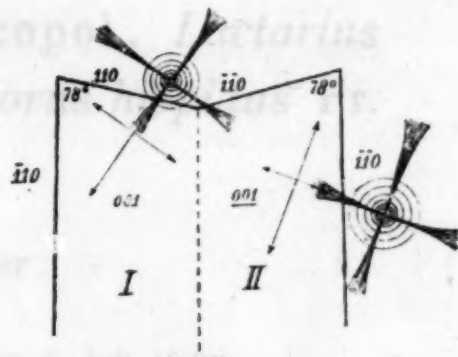


Fig. 7.

Säure $C_{27}H_{40}O_4$ aus Sumatrabenzoharz.

bei dem I. Individuum zur Kante mit der einen der Flächen, die den einspringenden Winkel von $152\frac{1}{2}^\circ$ bilden, 23° , beim II. Individuum bildet die Auslöschung nahezu den gleichen Winkel ($22\frac{1}{2}^\circ$) mit jener Kante, die sich nicht an der Bildung des einspringenden Winkels beteiligt.

Daraus folgt, daß dieses Gebilde nicht als ein Zwilling nach dem früher erwähnten Gesetz: »Zwillingsachse normal auf (001)« aufgefaßt werden kann, sondern, wenn wir es hier überhaupt mit einem Zwilling zu tun haben, als einer nach (110)..

Die zwillingsartig vereinigten Individuen geben auf den Flächen (001), beziehungsweise (001) im Konoskop Teile von Achsenbildern, und zwar ist immer nur ein Hyperbelast mit Ringen sichtbar, wie es Fig. 7 versinnbildlichen soll.

Aus der Bewegung der Ringe bei Anwendung des Quarzkeiles ergab sich positiver Charakter der spitzen Bisektrix. Der Achsenwinkel muß also sehr klein sein.

Zur Chemie der höheren Pilze

XIV. Mitteilung

Über *Lactarius rufus* Scopol., *Lactarius pallidus* Pers. und *Polyporus hispidus* Fr.

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1920)

Die folgenden Ausführungen schließen sich an meine früheren Untersuchungen¹ über die chemische Zusammensetzung der Pilze an.

1. *Lactarius rufus* Scopol.

Das Material war im Sommer 1919 bei Mürzzuschlag in Steiermark gesammelt worden und wog im lufttrockenen Zustande 180 g.

Der Petrolätherauszug ist wenig gefärbt, salbenartig fest und besteht zum größten Teile aus freien Fettsäuren. Das Rohfett wurde verseift, die Seife nach dem Ausschütteln mit Äther durch Säure zerlegt, die ausgeschiedenen Fettsäuren auf Tonplatten von den ungesättigten Säuren befreit und die festen Säuren aus Petroläther und Holzgeist umkrystallisiert. Sobald das Produkt farblos ausfiel, wurde die Fraktionierung mit Magnesiumacetat durchgeführt. Doch zeigte sich bald, daß die Fettsäuren ziemlich einheitlich sind und

¹ Monatshefte für Chemie, 30, 603 1918.

ganz überwiegend aus der von Bougault und Charaux¹ entdeckten Lactarinsäure bestehen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurde die Säure mit dem Fp. 86° (unkorr.) erhalten; sie ist in allen ihren Eigenschaften der Stearinsäure sehr ähnlich.

Analyse: 0·6651 g verbrauchten 24·85 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·004943 g KOH zur Neutralisation; daher der Neutralisationswert 184·7 (berechnet 187·8). 0·1517 g Substanz, durch viermalige Krystallisation gereinigt, gab 0·4014 g CO₂ und 0·1596 g H₂O, entsprechend 72·16% C und 11·68%; 0·1531 g Substanz, aus den Mutterlaugen von obiger Fraktion durch achtmalige Krystallisation gewonnen, lieferten 0·4072 g CO₂ und 0·1593 g H₂O, daher 72·52% C und 11·56% H; berechnet für C₁₈H₃₄O₃ C = 72·48% und H = 11·41%.

Das Bariumsalz, dargestellt durch Fällen der in Alkohol gelösten und mit Lauge genau neutralisierten Säure mittels Bariumacetates, Absaugen des Niederschlages an der Pumpe, Waschen mit wässrigem Alkohol und Trocknen im Vakuum, bildet ein körniges, krystallinisches, dem stearinsäuren Barium sehr ähnliches Produkt.

Analyse: 0·2359 g Substanz lieferten 0·0746 g BaSO₄; gefunden 20·77% BaO, berechnet 20·93%.

Durch diese Zahlen erscheinen die Angaben von Bougault und Charaux bezüglich der Zusammensetzung der Lactarinsäure² bestätigt. Die Substanz findet sich größtenteils in freiem Zustande vor und dürfte einen wesentlichen Bestandteil des im Pilze enthaltenen Milchsafte darstellen.

Die flüssigen Fettsäuren wurden nicht untersucht.

Ätherauszug. Die durch Ausschütteln mit Äther aus der Seite gewonnenen Stoffe wurden mit den direkt aus dem Pilz durch Ätherextraktion erhaltenen Substanzen vereinigt, da sie gleicher Art sind. Durch Auflösen in wenig Alkohol oder Essigester läßt sich ein ergosterinartiger Körper in kleiner Menge abtrennen; derselbe krystallisiert aus dieser Lösung aus und gibt die für die Phytosterine charakteristischen

¹ Chem. Zentralbl. 1911, II, 1463 und 1598, 1912, I, 214 und 732.

² Bezüglich der sogenannten Lactarsäure vgl. auch Zellner, Chemie d. höheren Pilze, 1907, p. 42 ff. und Monatshefte 34, p. 321 (1912).

Charaux¹ Farberreaktionen. Die Mutterlaugen dieses Körpers enthalten ein rotgelbes Harz in geringer Quantität, das in Äther, Alkohol, Amylalkohol und Essigester löslich ist und einen widerlichen Geschmack zeigt. Der Pilz schmeckt in frischem Zustande sehr scharf brennend; Boudier¹ wie später Chodat und Chuit,² zuletzt Kobert³ schreiben den scharfen Geschmack und eine auch bei eßbaren Lactariusarten vorkommende darmreizende Wirkung der Anwesenheit eigenartiger Harze zu. Da aber das Harz bei *Lactarius rufus* nur in sehr kleiner Menge vorhanden ist und im konzentrierten Zustand den brennenden Geschmack des Pilzes nicht aufweist, da es ferner bekannt ist, daß sich die Schärfe beim Kochen vermindert (so z. B. bei dem in Rußland gegessenen *L. piperatus*), so ist der Gedanke nicht abzuweisen, daß nicht das Harz selbst, sondern ein flüchtiger oder beim Kochen sich zersetzender Begleitstoff der eigentliche Träger des scharfen Geschmacks ist. Unbeschadet der von Kobert nachgewiesenen nachteiligen Wirkung der *Lactarius*-Harze auf den Darm dürfte doch die Meinung, daß die scharfschmeckenden *Lactarius*-Arten giftig seien, hauptsächlich auf den brennenden Geschmack zurückzuführen sein, während tatsächlich ihre Giftwirkung nur unbedeutend sein kann, da mehrere bei uns als schädlich betrachtete Arten anderwärts genossen werden.

Der alkoholische Auszug liefert beim Eindampfen eine reichliche Krystallisation von Mannit, der nach dreimaligem Umkrystallisieren rein erhalten wird (Fp. 165—166°). Das Filtrat davon wird mit Bleiessig und verdünnter Schwefelsäure gereinigt; aus einem Teil der Flüssigkeit wird nach der Neutralisation in bekannter Weise das Dextrose phenylosezon gewonnen; doch bedarf das Rohprodukt zur Reinigung oftmaligen Umkrystallisierens.

Die Hauptmenge der Lösung diene zur Prüfung auf basische Körper; sie gibt mit Jodquecksilberjodkalium und Phosphormolybdänsäure starke Fällungen, Quecksilberoxyd-

¹ Die Pilze, 1867, p. 78.

² Archiv de sciences physig. de Gênevê 21, p. 285 (1889).

³ Chem. Zentralbl. 1902, II, p. 929.

nitrat liefert einen flockigen, weißen, später rötlich werdenden Niederschlag, Quecksilberchlorid nur eine Trübung. Die mit Phosphormolybdänsäure erzielte Fällung wurde mit feuchtem Ätzbaryt zerlegt, dann wurde mit Wasser aufgenommen, filtriert, der überschüssige Baryt des Filtrates mit CO_2 beseitigt und nach neuerlichem Filtrieren und Zusatz von Salzsäure im Vakuum eingedampft. Es resultierte eine syruöse Masse, die ein schwer lösliches, körniges Golddoppelsalz liefert. Augenscheinlich handelt es sich um Cholin. Die Menge desselben ist nicht auffallend hoch.

Im Wasserauszug, der nicht schleimig und gut filtrierbar ist, finden sich geringe Mengen des als Viskosin bezeichneten Kohlehydrates (fällbar durch Alkohol, Ätzkalk, Ätzbaryt, Kupferacetat und Kalilauge, Eisenchlorid und Ammoniak); die Hauptmenge sind indes Kohlehydrate von der Art des Mycetids mit dessen in früheren Abhandlungen mehrfach erwähnten Eigenschaften. Von unorganischen Stoffen sind PO_4 und K reichlich, SO_4 , Cl und Mg in kleiner Menge, Ca nur in Spuren nachweisbar.

2. *Lactarius pallidus* Pers.

Das untersuchte Material (240 g lufttrocken) stammte aus der Umgebung von Aussee (Steiermark).

Wie zu erwarten war, ist die chemische Beschaffenheit dieses Pilzes der des *L. rufus* sehr ähnlich.

Der Petrolätherauszug ist salbenartig und enthält reichliche Mengen freier Fettsäuren. Durch Behandlung mit kaltem Petroläther läßt sich der größte Teil der Lactarinsäure, die frei vorliegt und ungelöst zurückbleibt, von den andern Bestandteilen des Rohfettes trennen. Die rohe Lactarinsäure wird am besten in wenig methyllalkoholischem Kali gelöst und die Seifenlösung nach dem Verdünnen mit viel Wasser mittels Äther ausgeschüttelt, um unverseifbare Stoffe zu entfernen; dann erhitzt man auf etwa 70° , versetzt mit etwas heißer verdünnter Salzsäure, wobei die Säure sich auszuscheiden beginnt und läßt erkalten. Man erhält auf diese Weise das Produkt rascher weiß, als wenn man das ganze Rohfett verseift. Die völlige

Reinigung (durch Umkrystallisieren aus Holzgeist) bietet keine Schwierigkeit, da andere feste Fettsäuren in merklicher Menge nicht vorliegen. Die Ausbeute beträgt etwa 1% des lufttrockenen Materials. Der Schmelzpunkt liegt bei 86 bis 87°.

Analyse. 0.3232 g des wie bei *L. rufus* dargestellten Bariumsalzes ergaben 0.1040 g BaSO₄ entsprechend 21.13% BaO (berechnet für C₁₈H₃₃O₃ $\frac{\text{Ba}}{2}$ 20.93%). 0.2095 g des in gleicher Weise hergestellten und im Vakuum getrockneten Mg-salzes lieferten 0.0134 g MgO entsprechend 6.39% (berechnet 6.47%).

Im Ätherauszug finden sich nur geringe Mengen ergosterinartiger Stoffe; auch in dem unverseifbaren Anteil des Rohfettes sind Ergosterine nur in kleiner Quantität enthalten; außerdem nimmt Äther ein gelbbraunes Harz auf, das vorwiegend aus Harzsäuren zu bestehen scheint, da es in Laugen und Sodalösung fast vollständig löslich ist; auch Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform lösen es leicht; es schmeckt nicht auffallend, während der frische Pilz scharfbrennend schmeckt (vgl. *L. rufus*).

Der alkoholische Auszug enthält sehr reichliche Mengen von Mannit, dessen Reinigung nur wenige Krystallisationen erfordert. Die Ausbeute beträgt etwa 10%.¹

Analyse: 0.1452 g lieferten bei der Verbrennung 0.1022 g Wasser und 0.2110 CO₂, entsprechend 7.82% H und 39.62% C (berechnet 7.69% H und 39.56% C).

Traubenzucker und basische Körper (Cholin) sind nur in sehr geringer Menge nachweisbar.

Im Wasserauszug, der wesentlich viskoser ist wie der des *L. rufus*, finden sich die allgemein verbreiteten Kohlehydrate Viskosin und Mycetid. Nach Beseitigung des ersten mittels der Fällung durch Alkohol und des zweiten mit Bleiessig, wurde im Filtrat eine nicht unerhebliche Fällung mit Quecksilberoxydnitrat erhalten; doch gelang es nicht, Aminosäuren oder deren Amide mit Hilfe der bekannten Methoden

¹ In Übereinstimmung mit der Angabe von Bourquelot (Bull. de la société mycologique de France 1888).

daraus zu isolieren; wahrscheinlich handelt es sich um höhermolekulare Eiweißabkömmlinge. Bezüglich der in Wasser löslichen Mineralstoffe ergaben sich ganz ähnliche Resultate wie bei *Lactarius rufus*.

Membranstoffe. Das mit indifferenten Lösungsmitteln erschöpfte Pilzpulver wurde mehrmals und längere Zeit in der Kälte mit zweiprozentiger Kalilauge behandelt, um Eiweißkörper zu beseitigen, dann gut gewaschen und an der Luft getrocknet. Die so erhaltene Membransubstanz wurde in gleicher Weise dem Säureabbau unterworfen, wie dies in früheren Fällen¹ geschehen war. Dabei wurde in ganz überwiegender Menge Dextrose erhalten und in Form des Osazons vom Fp. 206° isoliert.

Analyse: 0.2105 g Substanz lieferten 29.6 cm³ N bei 20° und 730.6 mm Druck; N gefunden 15.80%, berechnet 15.65%.

Daneben wurde aus dem durch verdünnte Schwefelsäure schwer aufschließbaren Rückstand durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure Glukosamin-chlorhydrat gewonnen und durch seine physikalischen Eigenschaften (Krystallblättchen von monoklinem Habitus, in wässriger Lösung stark rechts drehend, in starkem Alkohol sehr schwer löslich) sowie durch die Chlorbestimmung identifiziert.

Analyse: 0.2502 g über Kalk getrockneter Substanz gaben 0.1660 g AgCl = 16.45% Cl, berechnet 16.47%.

Aus den Syrupen, die durch Fällung der beim Säureabbau gebildeten dextrinartigen Stoffe mit Alkohol und basischem Bleiacetat gereinigt worden waren, ließ sich kein Mannosephenylhydrazon gewinnen; bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in der Kälte konnten nur braune, amorphe Fällungen erhalten werden. Bei der Oxydation dieser Syrupe mit Salpetersäure ließen sich nur Oxalsäure und Zuckersäure, keine Schleimsäure isolieren; Mannose und Galaktose liefernde Polysaccharide können also in nennenswerter Menge in den Membransubstanzen nicht vorhanden sein. Pentosane, beziehungsweise Pentosen sind sowohl in den erwähnten

¹ Monatshefte für Chemie, 38, p. 322 (1917).

Dextrinen wie in den Zuckersyrupen nachweisbar, doch ist ihre Menge sehr gering. Methylpentosane fanden sich nicht vor.

Dreyfuß,¹ Wintersein,² Gilson³ und Iwanoff⁴ haben die Membranstoffe vor der Hydrolyse einer Behandlung mit energisch wirkenden Mitteln (nach dem Schulze'schen oder Hoppe-Seyler'schen Verfahren) unterworfen und dadurch die leichter angreifbaren Polysaccharide beseitigt; aus meinen Versuchen geht hervor, daß bei den fleischigen Pilzen die gesamten Membranstoffe einschließlich der leichter hydrolysierbaren, deren relative Menge beträchtlich, nämlich etwa doppelt so groß ist als die der eigentlichen Pilzzellulose, als Abbauprodukte ganz überwiegend Traubenzucker, daneben in wesentlich geringerer Menge Glukosamin liefern, während Pentosen nur in sehr geringer Quantität vorhanden sind und Galaktose und Mennose ganz zu fehlen scheinen.

3. Polyporus hispidus Fr.

Der Pilz schmarotzte auf Eschenbäumen in der Nähe von Mürrzuschlag. Das Gewicht des lufttrockenen Materials betrug 200 g.

Der Petrolätherauszug ist intensiv gelbgefärbt, salbenartig.

Analyse: 2·0490 g Substanz benötigten 7·1 cm³ Lauge (1 cm³ = 0·03014 g KOH) zur Neutralisation und weiters 4·1 cm³ alkoholische Lauge (1 cm³ = 0·02686 g KOH) zur Verseifung; dieselbe Fettmenge lieferte 0·3814 g unverseifbare Stoffe; daher: Säurezahl 104·4, Verseifungszahl 158·1 und Unverseifbares 18·6%. Phosphor nur in Spuren.

Der Ätherauszug liefert große Mengen von Harz; doch ist dieses in Äther verhältnismäßig schwer löslich, weit besser in Ätheralkohol und Essigester, während es in Benzol und Chloroform nur sehr wenig löslich ist. Diesen Stoff hat seinerzeit Zopf in Händen gehabt, hat ihn als Pilzgutti

¹ Zeitschr. f. physiol. Chem., 18, p. 358.

² Zeitschr. f. physiol. Chem., 19, p. 521.

³ Chem. Zentralbl. 1894, II, p. 875.

⁴ Chem. Zentralbl. 1902, I, p. 534.

bezeichnet und bezüglich seines chemischen Verhaltens studiert.¹ Er bildet eine intensiv rotgelbe, spröde, amorphe Substanz, die anscheinend ganz aus Harzsäuren besteht; denn sie löst sich leicht in kalter wässriger Lauge, Soda und Ammoniak. Die alkoholische Lösung des Harzes färbt sich mit Eisenchlorid olivbraun. Die mit einem Tropfen Ammoniak versetzte alkoholische Lösung wird gefällt: durch Bleizucker rotbraun (fast vollständig), durch Calciumacetat rotbraun, durch Kupferacetat braun, durch Silbernitrat dunkelbraun (unter Reduktion), durch Eisenchlorid schwarz (fast vollständig); alkoholisches Kali gibt eine Trübung, die sich auf Wasserzusatz löst. In der Kalischmelze entsteht ein Körper, der aller Wahrscheinlichkeit nach Brenzkatechin ist. Er konnte zwar krystallisiert erhalten werden, doch reichte die Menge zur völligen Reinigung und Analyse nicht hin. Die wässrige Lösung des Stoffes gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne, nach Sodazusatz rotviolette Färbung, reduziert ammoniakalisches Silbernitrat in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen und wird durch Bleizuckerlösung gefällt. Zopf (l. c.) gibt an, bei der Kalischmelze Phloroglucin und Fettsäuren erhalten zu haben. In der Tat gibt das obige Produkt auch die Weselsky'sche Phloroglucinreaktion.² Wahrscheinlich handelt es sich also um ein Gemisch, in welchem aber das Brenzkatechin sehr überwiegt. Das Auftreten von Fettsäuren wurde ebenfalls beobachtet.

Außerdem finden sich im Ätherauszug ergosterinartige Stoffe, die vom Harz durch ihre leichte Löslichkeit in Chloroform abgetrennt werden können. Ihre relative Menge ist gering.

Alkoholauszug. Wird der durch Auskochen mit wässrigem Alkohol gewonnene und vom Lösungsmittel befreite Extrakt mit kaltem Wasser behandelt, so geht nur wenig Substanz in Lösung. Wird die letztere mit Bleiessig gereinigt und nach Beseitigung des Bleiüberschusses mit Schwefelwasserstoff zum dünnen Syrup eingeengt, so läßt sich im

¹ Chem. Zentralbl. 1889, I. p. 291.

² Berl. Ber., 8, 967, 1875 und 9, 216, 1876.

Rückstand Traubenzucker durch die Phenylosazonreaktion nachweisen; jedoch ließen sich Mannit und Mykose trotz Einsäens von Krystallen und wochenlangen Stehens in der Eiskälte nicht daraus isolieren. Hingegen konnte Cholin in kleiner Menge nachgewiesen werden.

Die Hauptmenge des Alkoholauszuges bildet ein in kaltem Wasser nur wenig löslicher Stoff, der im Pilz sehr reichlich vorhanden und seinen ganzen Eigenschaften nach als ein Phlobaphen zu betrachten ist, während ein eigentlicher Gerbstoff dem Pilze fehlt. In geringer Menge ist der Körper in vielen Lösungsmitteln löslich und färbt infolgedessen alle aus dem Pilze gewonnenen Produkte gelb, was deren Reinigung erschwert. Gut löslich ist er in heißem, wässerigen (40 bis 50prozentigen) Aceton und scheidet sich aus der konzentrierten Lösung als Gallerte aus; auch in wässerigem Alkohol ist er ziemlich leicht löslich. Zur Reinigung wird die Rohausscheidung auf Tonplatten von der Mutterlauge befreit, dann in heißem wässerigen Aceton gelöst, diese Lösung in kaltes Wasser gegossen und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, worauf sich der Körper in gut filtrierbaren Flocken abscheidet. Dieser Vorgang wird wiederholt. Schließlich trocknet man die Substanz auf Tonplatten im Vakuum; sie bildet im trockenen Zustand ein lehmgelb gefärbtes, nahezu aschenfreies, amorphes Pulver. In heißem Wasser ist der Stoff etwas löslich. Diese Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzigbraun gefällt, während Kochsalzgelatine und Kaliumbichromat keine Niederschläge geben. In alkoholischer Lösung wird der Körper durch Eisenchlorid nach einigem Stehen grünlichschwarz gefällt. Eine Lösung in sehr verdünntem Ammoniak wird fast vollständig gefällt durch Blei-, Kupfer- und Calciumacetat, durch Eisen- und Zinnchlorid (braune Niederschläge), durch Silbernitrat (schwarz, ohne Reduktion), weniger vollständig durch Magnesiumacetat (rotbraun); in Acetonlösung entstehen dieselben Niederschläge, aber die Fällungen sind weniger vollständig.

In Basen (NaOH , Na_2CO_3 , NH_3) ist der Körper mit intensiv rotbrauner Farbe löslich, durch Säuren daraus fällbar; in alkalischer Lösung scheint er durch den Luftsauerstoff

oxydierbar zu sein und färbt sich dunkler. Im übrigen ist er recht beständig.

Analyse: 0.1784 g Substanz gaben 0.0808 g H₂O und 0.3960 g CO₂, somit H = 5.03%, C = 60.54%,
0.1721 g gaben 0.0821 g H₂O und 0.3803 g CO₂, also H = 5.33%,
und C = 60.26%,
0.1688 g lieferten 0.0769 g H₂O und 0.3740 g CO₂, daher H = 5.06%,
und C = 60.42%.

In der Kalischmelze entsteht ein Körper, welcher dieselben Reaktionen gibt wie der aus dem Harz bei der gleichen Behandlung sich bildende (also wohl auch Brenzkatechin). Der Stoff selbst scheint mit dem Harz in einem genetischen Zusammenhang zu stehen. Glykosidisch ist er dem Anscheine nach nicht.

Solcher Phlobephene habe ich nun mehrere gefunden.¹ Sie scheinen nur in solchen Pilzen reichlicher vorzukommen, die auf Holz oder Rinden leben und dürften Umwandlungsprodukte der in den Substraten vorhandenen Tannoide sein.

Der Wasserauszug bietet nichts Bemerkenswerthes; es fand sich ein Kohlehydrat vom Mycetidtypus, von Mineralstoffen hauptsächlich K und PO₄ neben wenig Ca, Mg und SO₄.

Membranstoffe. Der Pilz ist in lufttrockenem Zustande von eigenartig korkig-filziger, dabei aber wenig fester Beschaffenheit. Nach der Extraktion mit indifferenten Lösungsmitteln wurde das Material wiederholt mit kalter, zweiprozentiger Lauge behandelt, wobei jedoch nur geringe Mengen von Eiweißkörpern in Lösung gehen; dann wurde gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das so vorbereitete Material wurde der Hydrolyse unterworfen, indem es mit zweiprozentiger Schwefelsäure bei 3 Atmosphären Druck durch mehrere Stunden behandelt wurde. Der ungelöst gebliebene Anteil war erheblich größer wie in einem früher untersuchten Falle.² Durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme ließ sich daraus Glukosaminchlorhydrat ohne Schwierigkeit, aber nur in geringer

¹ Monatshefte, 38, 322, 1917.

² Monatshefte, 38, 323, 1917.

Menge isolieren. Die schwefelsaure Lösung der Abbauprodukte wurde nach Beseitigung der Schwefelsäure mit Bariumkarbonat im Vakuum eingeengt und mit Alkohol gefällt; diese Fällung bestand aus dextrinartigen Stoffen, die durch verdünnte Salzsäure leicht abgebaut wurden und dabei hauptsächlich Glukose lieferten; daneben fanden sich kleine Mengen von Pentosanen (Furolreaktion). Das alkoholische Filtrat von den Dextrinen wurde zum Syrup eingedampft; dieser schied auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte und im Lichte keine Krystalle aus. Mit Phenylhydrazin entstand in der Kälte ein rotbrauner Niederschlag, aus dem sich jedoch kein Mannosephenylhydrazon gewinnen ließ; von diesem Niederschlag wurde abfiltriert; das Filtrat lieferte beim Erwärmen reichliche Mengen von Glukosazon, das nach mehrfachem Umkrystallisieren rein (Fp. 206°) erhalten wurde. Daneben konnten kleine Mengen von Pentosen durch die Furolreaktionen nachgewiesen werden.

Die Membransubstanzen der Pilze von lederiger oder korkiger Beschaffenheit scheinen also verschieden zusammengesetzt zu sein; denn im vorliegenden Falle erfolgte die Hydrolyse weit schwieriger wie bei Lenzites (l. c.) und lieferte keine Mannose, sondern überwiegend Glukose neben wenig Glukosamin und Pentosen.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Hilfe des dem Verfasser im Vorjahre zuteil gewordenen Haitingerpreises durchgeführt, für dessen Verleihung der Autor auch an dieser Stelle seinen ergebenen Dank ausspricht.

Über die Einwirkung von Hydrazin auf Chloralhydrat

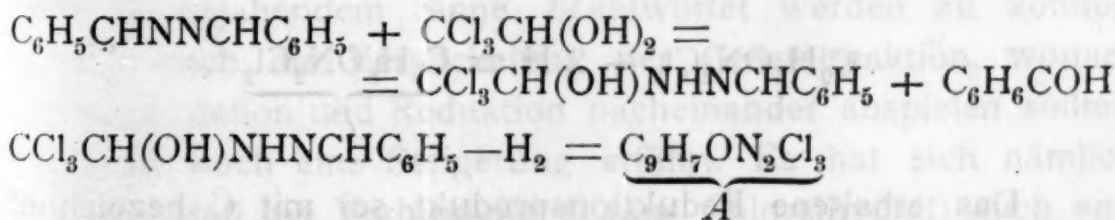
Von

Dr. Gustav Knöpfer

Aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen Landesoberrealschule
in Brünn

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1920)

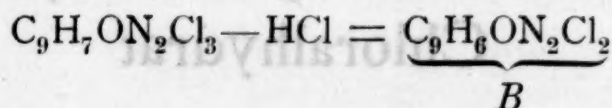
In zwei früheren Abhandlungen¹ habe ich mich mit einer eigenartigen Umsetzung befaßt, die erfolgt, wenn Benzalazin auf einen Überschuß von geschmolzenem oder in Eisessig gelöstem Chloralhydrat einwirkt. Es wird ein Molekül Benzaldehyd durch ein Molekül Chloralhydrat verdrängt und es bildet sich ein gemischtes Azin, das sich jedoch in seiner Zusammensetzung von dem erwarteten Benzalchloralhydrazin um einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet. Es würden sich demnach folgende Vorgänge abspielen haben:



Das erhaltene Reaktionsprodukt bezeichnen wir mit A. Es ist mit Benzaltrichloracetylhydrazid und Trichloräthylidenbenzoylhydrazid isomer und könnte seiner empirischen Formel nach auch als Oxybenzalchloralazin bezeichnet werden.

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 769 (1913) und 37, 357 (1916).

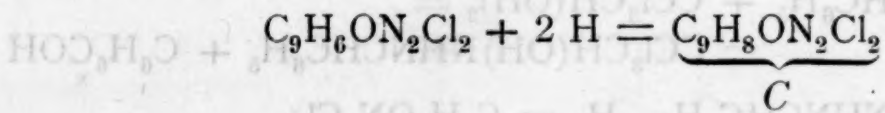
Die Verbindung *A* ist in Basen leicht löslich und durch Säuren daraus wieder unverändert fällbar. Beim gelinden Erwärmen der alkalischen Lösung geht eine um ein Molekül Chlorwasserstoff ärmere Verbindung hervor, die die Eigenschaft, sich in Basen zu lösen, eingebüßt hat; wir bezeichnen sie mit *B*:



Andauerndes Erhitzen der Verbindung *A* mit Basen bewirkt unter Stickstoffentwicklung eine weitgehende Zersetzung unter deren Produkten, die den Geruch nach Acetophenon zeigen, bloß eine geringe Menge von Benzoesäure festgestellt werden konnte.

Im Verlaufe des weiteren Studiums dieser Reaktionen hat sich nun ein experimentelles Material ergeben, über das ich im nachfolgenden berichte, wenngleich die Frage der Konstitutionsermittlung der in Rede stehenden Verbindungen nach wie vor noch offen bleibt.

Meine Bemühungen waren vor allem darauf gerichtet, die durch eine unvermutete Oxydation in Gegenwart von ansonsten durchaus reduzierenden Medien hervorgegangene Verbindung *A* zu reduzieren. Zu brauchbaren Ergebnissen führte hiebei bloß die Verwendung von Ferrosulfat in Anwesenheit von Kaliumhydroxyd. Die Verbindung *A* wird zunächst unter Salzsäureabspaltung in die Verbindung *B* übergeführt und diese addiert sodann 2 Atome Wasserstoff:



Das erhaltene Reduktionsprodukt sei mit *C* bezeichnet.

Die Verbindung *C* zeigt nun wieder den gleichen Charakter einer Säure wie *A*, d. h. sie ist in Basen in der Kälte leicht löslich und daraus durch Säuren wieder fällbar. Diese Rückbildung der sauren Eigenschaften bei der Aufnahme der beiden Wasserstoffatome macht es nun sehr wahrscheinlich, daß die beiden Wasserstoffatome an jene Stellen im Molekül

von *B* getreten sind, die die beiden Atome des Chlorwasserstoffes vor ihrem Austritte beim Übergang von *A* in *B* innehatten. Das Ergebnis der Reduktion würde sich danach in seiner Wirkung als Resubstitution eines Atomes Chlor durch Wasserstoff darstellen.

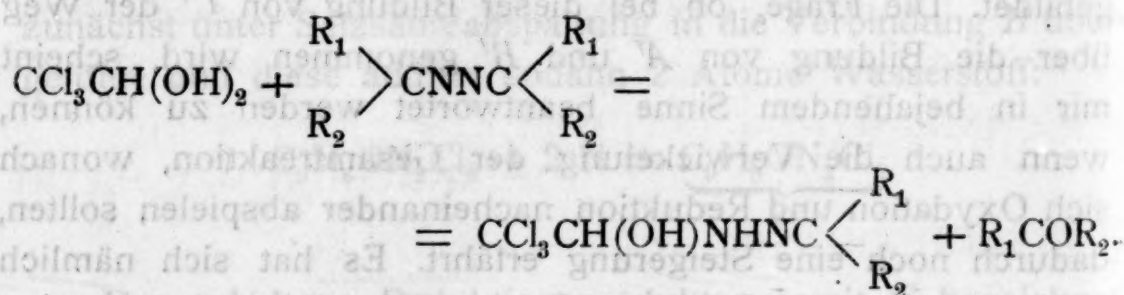
Mit dieser Deutung würde auch eine Beobachtung ihre Erklärung finden, die bei der Einwirkung von Benzalazin auf Bromalhydrat schon in der letzten Abhandlung¹ mitgeteilt wurde. Nennen wir der Übersicht halber die analogen Verbindungen des Bromalhydrates mit Benzalazin *A'* und *B'*, so zeigte sich, daß Benzalazin auf geschmolzenes Bromalhydrat in gleicher Weise wie auf Chloralhydrat unter Bildung der Verbindung *A'* einwirkte, die sich durch Kalilauge in *B'* umwandeln läßt. Wurde hingegen Benzalazin auf Bromalhydrat in Eisessiglösung wirken gelassen, so ging eine Verbindung hervor, für die das Analogon beim Chloralhydrat damals fehlte. Sie ergab nach der Analyse die Formel $C_9H_8ON_2Br_2$ und zeigte in jeder Hinsicht das nun bei der Verbindung *C* wahrgenommene Verhalten. War schon daraus auf eine Strukturidentität zu schließen, so wurde dies zur Tatsache durch den Umstand, daß die nach dem bei der Verbindung *A* beobachteten Reduktionsverfahren nun aus *A'* hergestellte Verbindung *C'* sich mit der aus Eisessig gewonnenen als identisch erwies. Es hat sich somit *C'* auch unmittelbar aus Benzalazin und Bromalhydrat in Eisessig gebildet. Die Frage, ob bei dieser Bildung von *C'* der Weg über die Bildung von *A'* und *B'* genommen wird, scheint mir in bejahendem Sinne beantwortet werden zu können, wenn auch die Verwicklung der Gesamtreaktion, wonach sich Oxydation und Reduktion nacheinander abspielen sollten, dadurch noch eine Steigerung erfährt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Verbindung *C* (aus Chloralhydrat) auch entsteht, wenn *A* in Eisessiglösung mit Hydrazin reduziert wird. Da ferner *C'* aus Bromalhydrat in Eisessig nur dann gebildet wird, wenn verhältnismäßig große Mengen von Benzalazin zur Einwirkung gelangen und sich andernfalls nur Gemenge

¹ L. c.

von A' und C' bilden, so dürfte auch beim Bromalhydrat durch die Einwirkung von Benzalazin in Eisessig vorerst A' entstehen und dieses erst durch weitere Einwirkung des aus dem Azin in Freiheit gesetzten Hydrazin zu C' reduziert werden.

Die beim Benzalazin gemachten Beobachtungen veranlaßten mich, auch andere Aldazine auf ihr Verhalten zu Chloralhydrat zu untersuchen. Obzwar alle in Verwendung gezogenen Azine hiebei in Umsetzung traten, gelang es mir bisher nur beim Cuminolazin zu analysenreinen Produkten zu gelangen und so zumindest hier den gleichartigen Verlauf der Reaktion wie beim Benzalazin festzustellen. In den übrigen Fällen waren die den oben erwähnten Typen A , B , C sich offenbar gleichzeitig bildenden Verbindungen nicht vollkommen voneinander zu trennen.

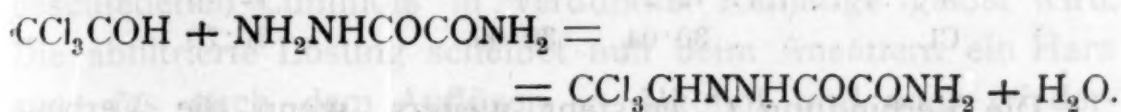
Außer Aldazinen habe ich ferner auch Ketazine zur Untersuchung herangezogen. Es ergab sich, daß Ketazine bei der Einwirkung auf Chloralhydrat unter den oben angeführten Bedingungen so wie freies Hydrazin reagierten, daß sie somit vor ihrer Einwirkung vollkommen gespalten wurden. Hievon abweichend erwies sich das Verhalten der Ketazine der Fettreihe auf Chloralhydrat in wässriger Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Chloralhydrat auf das Ketazin in der Weise ein, daß ein Molekül des Ketons durch ein Molekül des Chloralhydrates verdrängt wird.



Es bilden sich demnach hiebei Chloral-Ketonhydrazine, Verbindungen, die mit dem einfachen Chloralhydrazin im Aussehen und Verhalten sowie auch hinsichtlich ihrer Unbeständigkeit die größte Ähnlichkeit aufweisen. Die Reaktion wurde bisher am Dimethylketazin und Äthylmethylketazin gegenüber Chloral- und Bromalhydrat erprobt. Derartige

gemischte Azine sind wohl schon durch Einwirkung von Carbonylverbindungen auf Hydrazone¹ nicht aber durch Verdrängung aus Azinen erhalten worden.

Schließlich habe ich noch geprüft, in welcher Weise Chloralhydrat mit Semioxamazid, einem gleichfalls als Reagens auf Carbonylverbindungen verwendeten Hydrazinderivate, reagiert. Ich gelangte hiebei zu keinem einheitlichen Produkte, erhielt aber sehr gute Resultate, wenn statt des Chloralhydrates Chloral zur Verwendung kam. Wird Chloral mit der berechneten Menge von Semioxamazid innig verrieben und einige Zeit sich selbst überlassen, so bildet sich in quantitativer Ausbeute das Chloralsemioxamazon nach folgender Gleichung:



Experimenteller Teil.

Benzalazin und Chloralhydrat.

3.5 g des aus den Komponenten gewonnenen Produktes von der Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}_2\text{Cl}_3$ (Verbindung A) wurden in verdünnter Kalilauge gelöst und hiezu die wässrige Lösung von 9 g krystallisiertem Eisenvitriol gefügt. Nach weiterem Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion, wobei sich der vorhandene grünliche Niederschlag schwarz färbt, wurde kurze Zeit erwärmt und hierauf mit Salzsäure, gleichfalls unter gelindem Erhitzen, angesäuert. Der ausgeschiedene helle Niederschlag wurde getrocknet und wiederholt aus Alkohol und Toluol umkrystallisiert. Die Substanz, Verbindung C, bildet feine asbestartige Nadeln und zeigt den Schmelzpunkt 217°.

Die gleiche Verbindung wurde auch erhalten, als die Verbindung A durch Einwirkung von Kalilauge in die Salzsäure ärmere Verbindung B umgewandelt und sodann mit Eisenvitriol und Kalilauge reduziert wurde. Erfolglos blieb

¹ Berliner Berichte, 35, 3234 (1902), Curtius und Franzen. Journal für praktische Chemie, [2], 82, 241, Franzen und Eichler.

jedoch die Reduktion, wenn sie mit *A* in der Kälte versucht wurde; es ging hierbei das Ausgangsmaterial unverändert hervor.

Die Analyse ergab:

- I. 0.1982 g Substanz lieferten 0.3406 g CO₂ und 0.0608 g H₂O.
 II. 0.1890 g „ „ 0.3262 g CO₂ „ 0.0572 g H₂O.
 III. 0.2121 g „ „ 23.3 cm³ N; *t* = 18°, *b* = 739 mm.
 IV. 0.1746 g „ „ 0.2120 g AgCl.
 V. 0.1612 g „ „ 0.1961 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₉ H ₈ ON ₂ Cl ₂
C	46.87	47.07	46.75
H	3.43	3.39	3.49
N	12.27	—	12.13
Cl	30.04	30.09	30.70

Die Verbindung *C* entsteht weiters, wenn die Verbindung *A* in Eisessiglösung mit Hydrazinhydrat erhitzt wird.

5 g der Verbindung *A* in 25 cm³ Eisessig gelöst, wurden mit einer Lösung von 3 g Hydrazinhydrat in 10 cm³ Eisessig versetzt und eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Zu Beginn ist eine starke Gasentwicklung von Stickstoff wahrzunehmen. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich eine gelbliche Fällung aus, die in verdünnter Kalilauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt wurde. Die nunmehr weiße Fällung erwies sich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol mit der vorbeschriebenen Verbindung *C* als identisch, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

- I. 0.1488 g Substanz lieferten 0.2512 g CO₂ und 0.0468 g H₂O.
 II. 0.1672 g „ „ 0.2898 g CO₂ „ 0.0493 g H₂O.
 III. 0.2152 g „ „ 23.9 cm³ N; *t* = 20°, *b* = 739 mm.
 IV. 0.1886 g „ „ 0.2309 g AgCl.
 V. 0.2375 g „ „ 0.2921 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₉ H ₈ ON ₂ Cl ₂
C	46.04	47.27	46.75
H	3.52	3.30	3.49
N	12.30	—	12.13
Cl	30.29	30.43	30.70

Bromalhydrat und Benzalazin.

Die der Verbindung C entsprechende Bromverbindung C' konnte durch Behandlung von A' mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung erhalten werden und war identisch mit der schon früher¹ erhaltenen Verbindung $C_9H_8ON_2Br_2$. Schmelzpunkt 213° .

Cuminolazin und Chloralhydrat.

10 g Azin werden allmählich in 50 g geschmolzenes Chloralhydrat eingetragen. Nach kurzem mäßigen Erwärmen tritt unter Dunkelfärbung des Gemisches die Reaktion ein. Es wird noch etwa 5 Minuten erhitzt und sodann Wasser zugesetzt. Es fällt ein Öl aus, das zur Entfernung des ausgeschiedenen Cuminols in verdünnter Kalilauge gelöst wird. Die abfiltrierte Lösung scheidet nun beim Ansäuern ein Harz aus, das nach dem Auflösen in Alkohol und nach wiederholtem Umkrystallisieren weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 144° gibt. In ihrem chemischen Verhalten ist die Substanz der analogen vom Benzalazin sich ableitenden durchaus ähnlich.

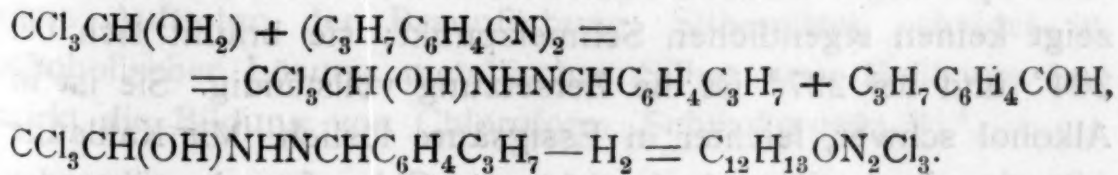
Die Analyse ergab:

- I. 0.2017 g Substanz lieferten 0.3480 g CO_2 und 0.0712 g H_2O .
 II. 0.2382 g „ „ 20.2 cm^3 N; $t = 21^\circ$, $b = 741$ mm.
 III. 0.1836 g „ „ 0.2537 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}ON_2Cl_3$
C	47.05	46.84
H	4.00	4.26
N	9.35	9.11
Cl	34.19	34.61

Die Verbindung ist nach folgender Gleichung entstanden:



¹ Monatshefte für Chemie, 37, 366.

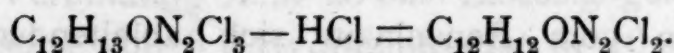
Wird die gewonnene Verbindung in Kalilauge gelöst und sehr gelinde erwärmt, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet beim Stehenlassen die um 1 Molekül Salzsäure ärmere Verbindung aus. Sie zeigt keinen Säurecharakter, ist in Alkohol sehr leicht löslich und ergab bei der Analyse folgende Werte:

- I. 0·1114 g Substanz lieferten 0·2181 g CO₂ und 0·0371 g H₂O.
 II. 0·1785 g „ „ 17·1 cm³ N; $t = 25^{\circ}$, $b = 743$ mm.
 III. 0·1128 g „ „ 0·1175 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ ON ₂ Cl ₂
C	53·40	53·14
H	3·72	4·46
N	10·44	10·34
Cl	25·77	26·17

Es hat sich daher folgender Vorgang abgespielt:



Die weitere Reduktion mit Eisenvitriol konnte infolge von Mangel an Ausgangsmaterial nicht verfolgt werden.

Chloral und Semioxamazid.

Dieses Carbonylreagens läßt sich sehr leicht aus Oxamäthan und Hydrazinhydrat erhalten. 4 g Semioxamazid werden mit 5·5 g frisch destilliertem Chloral zerrieben und sich selbst überlassen. Die Masse erstarrt nach einiger Zeit; sie wird sodann mit salzsäurehaltigem Wasser, um etwa unangegriffenes Semioxamazid zu entfernen, zerrieben, abgesaugt und in Essigsäure gelöst. Aus dieser Lösung fällt beim Zusatz von salzsäurehaltigem Wasser das reine weiße Kondensationsprodukt: Chloralsemioxamazon aus. Die Substanz zeigt keinen eigentlichen Schmelzpunkt; sie bräunt sich bei 204° und bei 227° ist die Zersetzung vollständig. Sie ist in Alkohol schwer, leichter in Essigsäure löslich. Mit Kalilauge tritt ein eigenartiger, doch nicht vom Chloroform herrührender Geruch auf.

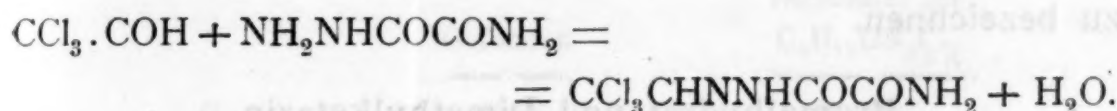
Die Analyse ergab:

I. 0·2147 g	Substanz	lieferten	0·1582 g	CO ₂	und	0·0342 g	H ₂ O.
II. 0·1841 g	>	>	0·1355 g	CO ₂	>	0·0311 g	H ₂ O.
III. 0·1962 g	>	>	32·2 cm ³	N; t = 20°, b = 732 mm.			
IV. 0·1878 g	>	>	0·3427 g	AgCl.			
V. 0·1596 g	>	>	0·2929 g	AgCl.			

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₄ H ₄ O ₂ N ₂ Cl ₃
C	20·10	20·08	20·65
H	1·78	1·88	1·73
N	18·00	—	18·09
Cl	45·14	45·40	45·78

Die Verbindung ist demnach nach folgender Gleichung hervorgegangen:



Chloralhydrat und Dimethylketazin.

0·65 g des frisch bereiteten Ketazins wurden zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von 2·0 g Chloralhydrat gefügt. Nach einiger Zeit scheidet sich eine vollkommen weiße, schön krystallisierte Fällung aus, die in ihrem Aussehen und in ihrem Verhalten die größte Ähnlichkeit mit dem schon vor längerer Zeit beschriebenen Chloralhydrazin¹ zeigt. Sie ist in Wasser kaum, in heißem Alkohol leicht löslich. Besonders gut ausgebildete Krystalle gehen aus der Lösung in siedendem Toluol hervor. Die Verbindung ist wie das Chloralhydrazin nicht haltbar und zersetzt sich nach 2 bis 3 Tagen unter Rotfärbung. Beim Kochen mit Essigsäure tritt Braunfärbung ein, Salzsäure zersetzt auch, doch ohne Auftreten der Braunfärbung. Silbernitrat scheidet in alkoholischer Lösung metallisches Silber aus. Kalilauge bewirkt die Bildung von Chloroform. Schmelzpunkt 91°.

¹ Monatshefte für Chemie, 32, 767 (1911), Knöpfer.

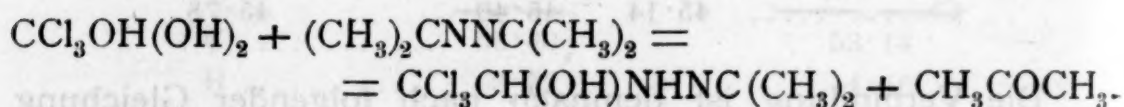
Die Analyse ergab:

- I. 0·1576 g Substanz lieferten 0·1565 g CO₂ und 0·0555 g H₂O.
 II. 0·1701 g „ „ 19·8 cm³ N; *t* = 20°, *b* = 732 mm.
 III. 0·2292 g „ „ 0·4488 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₉ OH ₂ Cl ₃
C	27·23	27·35
H	3·94	4·13
N	12·75	12·77
Cl.....	48·44	48·49

Die Bildung erfolgte demnach nach der Gleichung:



Die Verbindung ist daher als Chloralacetonydrazon zu bezeichnen.

Bromalhydrat und Dimethylketazin.

Die beiden Stoffe reagieren in gleicher Weise wie in dem vorher beschriebenen Falle; das Gleiche gilt in bezug auf die Eigenschaften und das Verhalten der entstehenden Verbindung. Schmelzpunkt 80°.

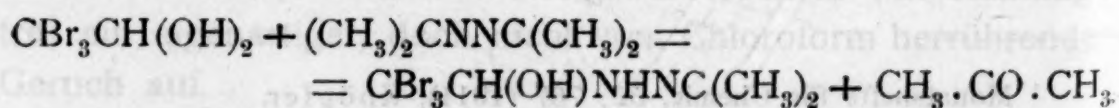
Die Analyse ergab:

- I. 0·2101 g Substanz lieferten 0·1313 g CO₂ und 0·0458 g H₂O.
 II. 0·2329 g „ „ 16·7 cm³ N; *t* = 22°, *b* = 735 mm.
 III. 0·2475 g „ „ 0·3965 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₉ ON ₂ Br ₃
C	17·05	17·01
H	2·44	2·67
N	7·86	7·94
Br.....	68·17	67·96

Das Bromalacetonydrazon hat sich daher auf nachstehende Weise gebildet:



Chloralhydrat und Methyläthylketazin.

Da dieses Ketazin nicht mehr so leicht in Wasser löslich ist wie das vorhin verwendete, ergab sich die Notwendigkeit, statt in wässriger Lösung in verdünnt alkoholischer zu arbeiten.

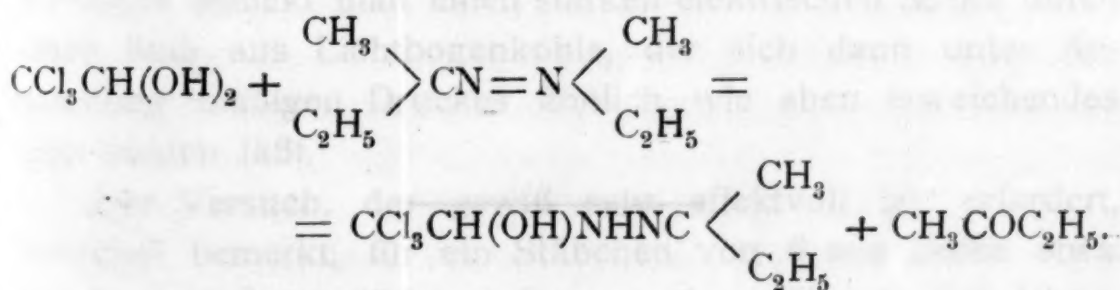
0.9 g Chloralhydrat werden in wenig Wasser gelöst, hiezu 0.7 g des Ketazins gefügt und nun Alkohol bis zur Klärung der Mischung zugesetzt. Über Nacht scheiden sich reichlich Krystalle vom Schmelzpunkte 97° aus. Ohne weitere Reinigung wurde die Substanz getrocknet und analysiert.

- I. 0.1707 g Substanz lieferten 0.1929 g CO₂ und 0.0688 g H₂O.
 II. 0.1743 g " " 18.6 cm³ N; t = 17°, b = 738 mm.
 III. 0.1680 g " " 0.3029 g AgCl.
 IV. 0.1461 g " " 0.2627 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₁ ON ₂ Cl ₃
C	30.82	30.85
H	4.51	4.75
N	11.97	12.00
Cl.....	44.60 44.49	45.56

Die Verbindung ist als Chloralmethyläthylketonhydrazon zu bezeichnen und nach folgender Gleichung entstanden:

**Bromalhydrat und Methyläthylketazin.**

0.6 g Ketazin wurden der wässrigen Lösung von 1.3 g Bromalhydrat zugesetzt und das Gemenge der beiden sich nicht mischenden Flüssigkeiten in einer Flasche tüchtig geschüttelt. Nach einem Tage erfolgt reichliche Krystallabscheidung schöner, seidenglänzender Krystalle. Schmelz-

punkt 80 bis 81°. Die Analyse dieses nicht weiter gereinigten Produktes ergab:

- I. 0.2156 g Substanz lieferten 0.0577 g H₂O und 0.1613 g CO₂.
 II. 0.1979 g „ „ 14.0 cm³ N (t = 19°, b = 734 mm).
 III. 0.1593 g „ „ 0.2436 g AgBr.

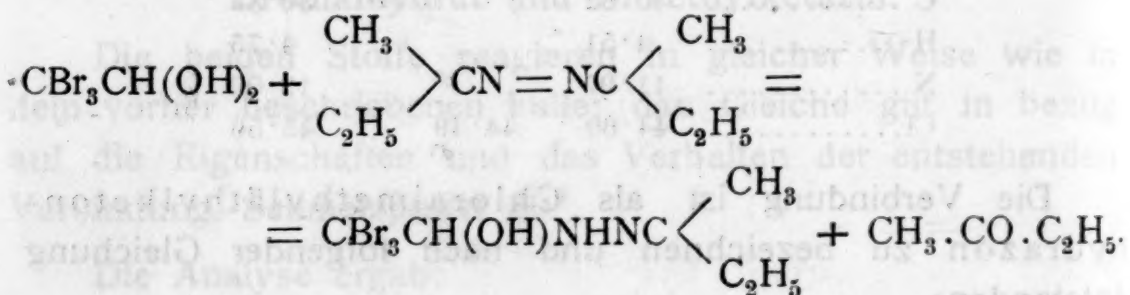
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₁₁ ON ₂ Br ₃
C	20.40	19.62
H	3.00	3.02
N	7.86	7.63
Br	65.08	65.35

Die dargestellte Verbindung ist daher als

Bromaläthylmethylketonhydrazon

zu bezeichnen, ihre Bildung wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:



Notizen über das Erweichen des Kohlenstoffes

Von

Julius Gmachi-Pammer

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen
Hochschule in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1920)

I. Allgemeiner Teil.

Die unmittelbare Veranlassung zur vorliegenden kleinen Mitteilung gab der von Plotnikow¹ angegebene Vorlesungsversuch über das Erweichen des Kohlenstoffes. Bei diesem Versuche schickt man einen starken elektrischen Strom durch einen Stab aus Lichtbogenkohle, der sich dann unter Anwendung mäßigen Druckes ähnlich wie eben erweichendes Glas biegen läßt.

Der Versuch, der gewiß sehr effektiv ist, erfordert, nebenbei bemerkt, für ein Stäbchen von 6 mm Dicke etwa 140 Ampere Stromstärke und, wenn der glühende Teil 12 cm lang ist, etwa 60 Volt Spannung.

Nun soll aber ein Vorlesungsversuch vor allem einwandfrei sein und man wird zugeben, daß diese Bedingung im vorliegenden Falle zunächst nicht zutrifft. In erster Linie ist Lichtbogenkohle niemals rein, sondern enthält verschiedene

¹ Phys. Z., 1918, 520; C. B., 1919, 25.

Zusätze; weiters haben bekanntlich Debye und Scherrer¹ festgestellt, daß Graphit und »amorphe« Kohle denselben Feinbau besitzen und man sollte deshalb erwarten, daß sie sich in gleicher Weise für den gedachten Versuch eignen; dies ist aber, wie noch näher ausgeführt werden soll, durchaus nicht der Fall.

Es liegen also Unstimmigkeiten vor und dies ist der Grund, weshalb ich von Herrn Prof. Emich aufgefordert wurde, den Gegenstand einer experimentellen Untersuchung zu unterziehen.

Zunächst einige historische Bemerkungen. Plotnikow ist bekanntlich nicht der erste gewesen, der ein derartiges Erweichungsphänomen beobachtet hat. Schon Despretz² gibt an, daß er durch Joule'sche Wärme erhitze Kohlestäbchen S-förmig zu krümmen und durch Druck in der Längsrichtung zu verschweißen vermochte. Despretz schließt aus diesem Versuche, daß er den Kohlestab zum Schmelzen gebracht habe. Moissan³ behauptet zuerst, daß die Kohle bei gewöhnlichem Drucke aus dem festen direkt in den gasförmigen Zustand übergehe, später hält Moissan die Überführung der Kohle in die flüssige Formart nur bei sehr starken Drucken für möglich. Deutliche Biegungserscheinungen beobachtete La Rosa,⁴ welcher gleichfalls auf beginnendes Schmelzen des Kohlenstoffes schließt. Von Watts und Mendenhall,⁵ die zum erstenmal vergleichende Temperaturmessungen zu dem gedachten Zwecke anstellten, werden zwar auch Durchbiegungen konstatiert, doch glauben diese Autoren nicht an ein eigentliches Schmelzen, sondern nur an eine allmählich zunehmende Plastizität des Kohlenstoffes. Ludwig⁶ wieder hat bei seinen Experimenten stets Kohlenstoff »als eine geschmolzene Masse von reinem, weichem Graphit« erhalten.

¹ Phys. Z., 18, 301 (1917).

² Compt. rend., 29 (1849), p. 713.

³ Ann. d. Chim. et de Phys., 1896, p. 289, 306, 466.

⁴ Ann. d. Phys., 34, p. 99 (1911).

⁵ Ann. d. Phys., 35, 783–789 (1911).

⁶ Z. f. Elektroch., 8 (1902), 273.

Endlich gibt Lummer¹ an, daß es ihm gelang, amorphe Kohle sowohl wie Graphit und Diamant in verschiedenen Gasen und bei wechselnden Drucken in den leichtflüssigen Zustand überzuführen.

Durch die bisherigen Angaben und durch das in der Einleitung Gesagte erschien das Programm für meine anzustellenden Versuche im wesentlichen gegeben; einerseits mußte ich ermitteln, inwieweit Verunreinigungen des Kohlenstoffes einen Einfluß auf das Erweichen ausüben, andererseits sollte durch neue Versuche festgestellt werden, ob in bezug auf den Erweichungsvorgang ein nennenswerter Unterschied zwischen Graphit und gewöhnlicher Kohle nachweisbar ist. Die Versuche haben ergeben, daß

1. ein Einfluß der Verunreinigungen (wie zu erwarten war) besteht, indem unreine Kohlestäbe biegsamer sind als reine; dieser Einfluß ist aber nicht sehr bedeutend. Weiter wurde beobachtet, daß

2. Graphitstäbe erst bei erheblich höherer Temperatur erweichen als Lichtbogenkohle und daß endlich in Übereinstimmung damit

3. Lichtbogenkohle, welche länger geglüht worden war, entsprechend dem dadurch herbeigeführten Übergang in Graphit weit schwieriger erweicht als Kohle, die einen solchen Prozeß nicht durchgemacht hat.

Da nun nach den bereits erwähnten Untersuchungen von Debye und Scherrer² Graphit und amorphe Kohle sich in feinbaulicher Hinsicht nicht unterscheiden, so ist die Erklärung für das Plotnikow'sche Phänomen zunächst in zweierlei Richtung zu suchen:

1. In dem durch Verunreinigungen der Lichtbogenkohle herabgesetzten Erweichungspunkt,

2. in der außerordentlich feinen Verteilung³ des amorphen Kohlenstoffes gegenüber dem in deutlichen Krystallen auftretenden Graphit.

¹ Die Verflüssigung der Kohle. Verlag Vieweg und Sohn, 1914.

² Phys. Z., 18, 301 (1917).

³ Fajans, B., 53, 662 (1920); siehe auch Steiger, B., 53, 666 (1920).

Ob hierdurch aber der große Unterschied zwischen Graphit und »amorphem« Kohlenstoff restlos erklärt werden kann, muß noch dahingestellt bleiben.

II. Experimenteller Teil.

A. Biegungsversuche mit Kohlestäben.

Um möglichst konstante Versuchsbedingungen zu erzielen, gelangte ein Biegeapparat in Anwendung, der in Fig. 1 a (Grundriß) und Fig. 1 b (Aufriß) dargestellt ist.

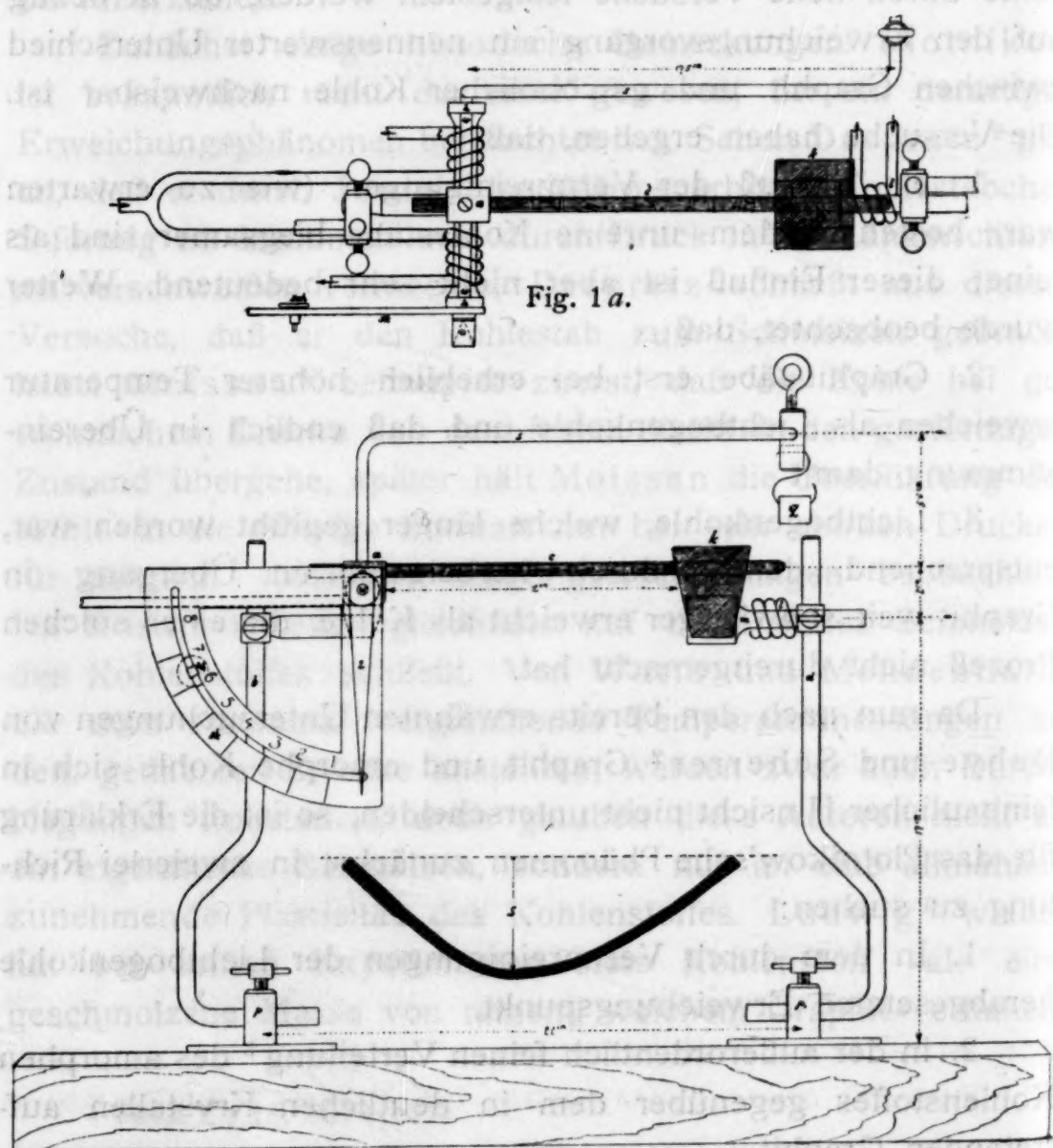


Fig. 1 b.

Der auf einer Seite in einen Kupferblock *a* fest eingespannte und auf der anderen Seite in einem Abstände von 12 cm auf einem beweglichen Kohlebacken *k* lose aufliegende

Kohlestab c bildet die zur Widerstandserhitzung nötige Verbindung zweier Kupferbügel b und d , die in die 22 cm voneinander abstehenden Polklemmen p und p_1 eines Wechselstromtransformators von 60 Volt maximaler Spannung eingeschraubt sind. Davon trägt b , wie der Fig. 1a deutlicher zu entnehmen ist, mittels einer Klemmschraube einen U-förmigen Halter h für die Welle w , die wieder an dem einen Ende einen zweimal rechtwinklig gebogenen Stab s zur Aufnahme des Gewichtes q trägt und am anderen Ende mit einem Zeiger z in Verbindung steht, der auf einer Skala sk spielt. Der Bügel d hält in einer Höhe von 17 cm einen

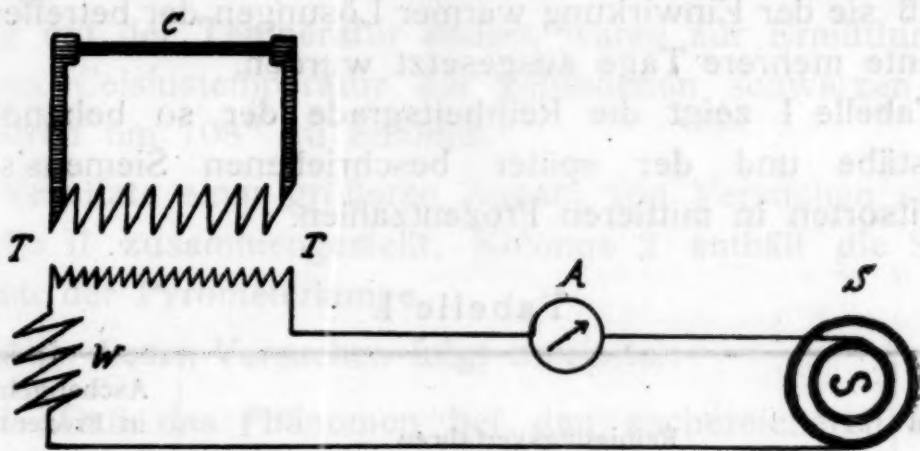


Fig. 2.

massiven Kupferstab m , der wie die Welle w mit einer Kühlschlange l umgeben ist und sich am Ende zu einer vier-eckigen Form verdichtet, auf der der 2 cm hohe, bewegliche Kohlebacken k sitzt, auf dem wieder der zu biegende Kohlestab c ruht.

Aus dem Schaltungsschema Fig. 2 ist ersichtlich, daß der primäre Stromkreis aus Wechselstrommaschine S , Widerstand W , Amperemeter A und dünn Drahtiger Wicklung bestand, während an die sekundäre dickdrahtige Wicklung lediglich der Kohlestab angeschlossen war.

Auf diese Weise konnten Versuchsfehler eliminiert werden, die bei einem manuellen Verfahren, wie es Plotnikow bei seinem Vorlesungsversuch anwendet, unvermeidlich gewesen wären.

Zu den Untersuchungen verwendete ich die Kohlestäbe, welche von Karl Zeiß in Jena als positiver Pol für die

»Mikrobogenlampe« geliefert werden und die 17 cm lang und 5·97 mm dick sind. Sie wurden teils unmittelbar, teils nach vorangegangener Reinigung, beziehungsweise Imprägnierung benutzt.

Die Reinigung erfolgte je nach Notwendigkeit derart, daß die Kohlestäbe in einer mit Fluß- und Salzsäure gefüllten Bleieprouvette auf dem Wasserbade mehrere Stunden heiß gehalten wurden; nachdem die Stäbe dann noch eine Reihe von Tagen in der Kälte in dem Säuregemisch verweilt hatten, wurden sie gewaschen, getrocknet und im Chlorstrom ausgeglüht. Das Verunreinigen der Stäbe dagegen geschah so, daß sie der Einwirkung warmer Lösungen der betreffenden Elemente mehrere Tage ausgesetzt wurden.

Tabelle I zeigt die Reinheitsgrade der so behandelten Kohlestäbe und der später beschriebenen Siemens'schen Graphitsorten in mittleren Prozentzahlen.

Tabelle I.

Serien Nr.	Reinigungsverfahren	Aschengehalt in Prozenten	
		Kohle	Graphit ²
I	Im Lieferungszustand	3·16	0·12
II	Gereinigt in HF, HCl, H ₂ O und Cl ₂	0·09	0·02
III	Gereinigt in HF, HCl und H ₂ O	1·74	0·10
IV	Gereinigt in HCl und H ₂ O	2·37	0·11
V	Verunreinigt mit Mg, Ca, Fe	4·43	0·74
VI ¹	Gereinigt wie II und verunreinigt mit UO ₂ (C ₂ H ₃ O ₂) ₂	1·01	0·05
VII	Bei 700° geglüht	3·08	0·12

¹ Eine Verunreinigung mit UO₂(C₂H₃O₂)₂ schien infolge der besonderen Neigung des Urans zur Carbidbildung von Interesse.

² Von Gebrüder Siemens, siehe unten.

Bei den Versuchen spannte ich die Stäbchen in die oben beschriebene Apparatur bei einer Poldistanz von 12 cm und einer ständigen Belastung von $q = 75\text{ g}$ und erhitze bis zu stets gleichen Temperaturen, zu deren Bestimmung das optische

Pyrometer von Holborn und Kurlbaum¹ diene. Mittels der Stoppuhr wurde die Erhitzungsdauer beobachtet, die stets 2 Minuten 36 Sekunden betrug. Nach dem Erkalten bestimmte ich die Länge der Strecke S — Fig. 1b —, die mir als Maß für die Durchbiegung galt. Natürlich tritt schon während dieser Zeit infolge Verbrennung eine Abnahme des Durchmessers der Kohlestäbe ein; sie beträgt indes nur 1 bis 2 mm und es wird damit ebensowenig der Versuch gestört wie die Vergleichbarkeit der Resultate.

Da für präparierte Kohle dasselbe Lichtabsorptionsvermögen wie für Graphit anzunehmen ist und dieses sich nur wenig mit der Temperatur ändert, waren zur Ermittlung der wahren Celsiustemperatur die gefundenen schwarzen Temperaturen um 108° zu erhöhen.²

Resultate einer größeren Anzahl von Versuchen sind in Tabelle II zusammengestellt; Kolonne 2 enthält die Stromstärken der Pyrometerlampe.

Aus diesen Versuchen folgt zweierlei:

1. Daß das Phänomen bei den aschereicheren Kohlestäben leichter eintritt als bei den ascheärmeren und

2. daß das Erweichen eine Eigenschaft der Kohle selbst ist, da es sogar noch bei dem geringen Aschengehalt von nicht einmal 0.1% (Serie II) sehr gut beobachtet wird.

Wenn man bedenkt, daß zum Beispiel ein Zusatz von 0.1% Kohlenstoff beim Eisen keinen sehr erheblichen Einfluß auf den Schmelzpunkt ausübt, so ist anzunehmen, daß der kleine Gehalt an Verunreinigungen beim Kohlenstoff auch nur einen geringen Einfluß zustande bringen wird; deshalb dürfte man berechtigt sein, das Erweichungsphänomen als eine Eigenschaft der reinen Kohle zu bezeichnen.

¹ Ann. d. Phys. (4), 10 (1903), 225.

² Dieser Absatz ist einem Briefe entnommen, den Herr Direktor Dr. L. Holborn auf eine entsprechende Anfrage an mich zu richten die Güte hatte. Ich muß Herrn Direktor Holborn auch an dieser Stelle hierfür den verbindlichsten Dank aussprechen.

F. Erich.

Tabelle II.

Serien Nr.	Abgelesene Milliampere	Schwarze Temperatur	Temperatur in Celsius- graden	Maximale Durchbiegung in Zentimetern	Mittlere Durchbiegung in Zentimetern
I	547	1538	1646	4.77	4.59
	548	1542	1650	4.85	
	548	1542	1650	4.85	
	547	1538	1646	3.90	
II	548	1542	1650	3.08	3.26
	548	1542	1650	3.10	
	549	1546	1654	3.60	
III	548	1542	1650	3.90	3.96
	548	1542	1650	4.20	
	548	1542	1650	3.80	
IV	548	1542	1650	4.49	4.49
	548	1542	1650	4.40	
	547	1538	1646	4.50	
	548	1542	1650	4.60	
V	548	1542	1650	5.30	5.02
	548	1542	1650	4.90	
	547	1538	1646	4.88	
VI	548	1542	1650	3.72	3.72
	548	1542	1650	3.80	
	549	1546	1654	3.65	
VII	547	1538	1646	4.80	4.56
	548	1542	1650	4.90	
	548	1542	1650	4.00	

B. Biegungsversuche mit Graphit.

Obwohl schon in den Versuchen von Watts und Mendenhall auch das Erweichen von Graphitstäben bei verschiedenen Temperaturen beobachtet worden war, schien es mir zur

Ergänzung des bisher Mitgeteilten doch wünschenswert, auch einige Versuche mit Graphit auszuführen. Der Graphit wurde auf der Drehbank in die Form von Stäbchen gebracht, deren Dimensionen den oben angegebenen Lichtbogenkohlestäbchen identisch waren. Es gelangten vier Sorten von Graphit zur Anwendung:

1. Graphit von der Firma Gebrüder Siemens in Charlottenburg;¹
2. Graphit von C. Conradty, Fabrik elektrischer und galvanischer Kohlen, Nürnberg;
3. Graphit unbekannter Herkunft (Sammlungspräparat);
4. Graphit vom Hohen Tauern bei Trieben, Mitter'scher Bergbau.

Die Stäbchen blieben beim Erhitzen in dem oben beschriebenen Apparat bei der Temperatur von 1650° gerade. Erst als die Temperatur um etwa 800° , nämlich auf 2400 bis 2500° ² gesteigert wurde, trat eine mäßige Durchbiegung ein; sie war aber viel geringer wie bei den Kohlestäben und betrug bloß 10 bis 15 mm gegenüber den oben angegebenen 30 bis 50 mm. Somit haben diese Versuche die Beobachtungen von Watts und Mendenhall vollinhaltlich bestätigt.³

Da sich amorphe Kohle bekanntlich in der Hitze in Graphit verwandelt, so wurden Kohlestäbchen — die schon zu Krümmungsversuchen gedient hatten — noch eine Zeitlang kräftig ausgeglüht. Um in diesem Falle das Durchbrennen des Stäbchens zu verhindern, benutzte ich eine

¹ Der Firma Gebrüder Siemens Charlottenburg sei für die liebenswürdige Überlassung der außerordentlich reinen Graphitstäbchen auch an dieser Stelle der wärmste Dank ausgedrückt. F. Emich.

² Es wurden am Holborn-Kurlbaum'schen Pyrometer ein Lampenstrom von 742 und 762 Milliampere abgelesen.

³ Man wird vielleicht fragen, warum diese Versuche überhaupt angestellt worden sind, da doch die von Watts und Mendenhall schon vorlagen. Darauf möchte ich bemerken, daß die genannten Autoren über die Art der Temperaturmessung nichts Näheres mitteilen, daß mir eine Wiederholung der Versuche wegen ihrer Wichtigkeit notwendig schien und daß Watts und Mendenhall auch keine Experimente über den Einfluß von Verunreinigungen anstellten.

Anordnung, bei der das Erhitzen im Stickstoffstrom ausgeführt wurde. Der Versuch wurde so vorgenommen, daß ich die Enden eines U-förmig gebogenen Kohlestäbchens von zirka 4 mm Durchmesser in Näpfchen steckte, die des besseren Kontaktes halber mit Zinn ausgefüllt und an massive Kupferbänder angenietet waren, die wiederum mit den Polklemmen des Wechselstromtransformators in Verbindung standen. Darüber war eine mit einem Gaszuleitungsrohre versehene Glasglocke gestülpt, in die während der Erhitzung (mit Schwefelsäure getrockneter) Stickstoff geleitet wurde. Die Temperaturen, die sich bei meinen Versuchen zwischen den Grenzen 1930 bis 2050° C. hielten, wurden wieder mittels des optischen Pyrometers bestimmt. Um die Absorption von Licht durch die Glasglocke auszuschalten, visierte ich das Kohlestäbchen schräg von unten an.

Diese geglühten Stäbchen zeigten bei 1650° keine Durchbiegung mehr und erwiesen sich sowohl bei mikroskopischer Prüfung wie bei der Untersuchung nach Staudenmaier¹ als Graphit.

Hier darf auch noch betont werden, daß beim Plotnikowschen Versuch der Kohlenstab nur im Anfang leicht biegsam ist, während er nach längerem Erhitzen, offenbar infolge Graphitierung, ziemlich starr erscheint.

Übrigens konnte die Graphitbildung beschleunigt werden, wenn ich die Stäbchen entsprechend der in der Technik allgemein üblichen Weise vorher mit einer Aluminiumlösung verunreinigte.

¹ B., 32, 2824 (1899).

Über das Mitwägen des Fällungsgefäßes bei quantitativen Mikroanalysen. Zwei auf diesem Prinzip beruhende Methoden

Von

Erich Gartner

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen
Hochschule in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1920)

A. Allgemeines.

Die vorliegende Abhandlung gibt zwei Wege an, Ionen in geringen Substanzmengen gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Die erste Methode beruht auf der Trennung der festen Phase von der flüssigen durch Filtration mittels eines Asbestfilters in dem zu beschreibenden Fällungsfilterröhrchen, die zweite auf der Scheidung beider Phasen durch Zentrifugalkraft in einem Spitzröhrchen. Beide Wege haben das gemeinsame Prinzip, die drei Wägungen auf der mikrochemischen Kuhlmannwage und sämtliche chemische Operationen in einem und demselben Glasgefäße auszuführen und auf diese Weise vom Verhalten der Niederschläge gegenüber den Gefäßwänden unabhängig zu sein. Das benutzte Röhrchen wird mit einem Tarafläschchen austariert; bei einer Einwage von 2 bis 15 mg Substanz genügen dann für alle drei notwendigen Wägungen ein Einzentigrammgewicht und der Reiter.

Über bisherige Versuche auf dem gedachten Gebiete ist folgendes zu sagen. Daß man durch Mitwägen des Fällungsgefäßes Analysenfehler verkleinern und Zeit gewinnen könne,

hat wohl Palomaa¹ in seiner Abhandlung »Zur Vereinfachung der Gewichtsanalyse« zuerst ausgesprochen. Er benutzt einen ziemlich komplizierten Glasapparat und kündigt auch mit Quarzgefäßen Versuche an, über welche aber noch nichts veröffentlicht worden zu sein scheint. Im Zusammenhang mit meiner zweiten Methode, bei der Niederschläge unter Anwendung der Zentrifuge in einem Spitzröhrchen gesammelt werden, erwähne ich die Arbeiten von Steinitzer² und von Rixon,³ welche makroanalytische Versuche betreffen, sowie das Sammeln oder Messen kleiner Niederschlagsmengen nach Strzyzowski⁴ und Hamburger.⁵

Zu mikroanalytischen Zwecken wurde Palomaa's Gedanke im Laboratorium von Prof. Emich angewendet; hierüber sind Versuche von J. Donau,⁶ bei denen das Fällungsfilterschälchen benutzt wurde, mitgeteilt worden, während andere Versuche (von Schwarzer und Gajšek) nicht zur Veröffentlichung gelangten.⁷ An diese letzteren Versuche knüpften die in den vorliegenden Zeilen geschilderten an.

Die Schwierigkeit der Ausarbeitung beider Methoden lag hauptsächlich darin, die nötige

Gewichtskonstanz

der Gefäße aus verschiedenem Material, die während der Analyse der Einwirkung von Lösungen, Dämpfen oder höheren Temperaturen ausgesetzt sind, zu erreichen.

Da die angreifbare Oberfläche der beiden zu beschreibenden Apparate ziemlich groß, die Einwage dagegen klein

¹ Chem. Zentralbl., 1910, II, 1775. Original: Ann. d. finnischen Akad. d. Wissensch., Serie A 2, Nr. 5.

² Zeitschr. f. anal. Chemie, 41, p. 100 (1902).

³ Chem. Zentralbl., 1919, II, p. 883. Original: Journ. Soc. Chem. Ind., 37, T. 255/6 (1918).

⁴ Öst. Chem. Ztg., XVI, 1913, p. 123, und Chem. Zentralbl., 1912, II, 1249. Original: Schweizer Wochenschr. f. Chemie und Pharm., 50, p. 497 bis 499.

⁵ Bioch. Zeitschr., 71, p. 415/16; 74, p. 414; 77, p. 168; und Z. f. anal. Chemie, 56, p. 95 (1917).

⁶ Monatsh. f. Chemie, XXXIV, p. 553.

⁷ Vgl. Monatsh. f. Chem., XXXIV, p. 554 (1913).

ist, so können beträchtliche Fehler entstehen, wenn man nicht sehr widerstandsfähige Glassorten wählt. Im Vergleich zum Jenaer Normalglas erreichte ich mit dem Jenaer Geräteglas infolge seines höheren Bor- und geringeren Alkaligehaltes leichter die Gewichtskonstanz.

Das schwer schmelzbare, nach dem Erhitzen meist opalisierende Kaliglas der Jenaer Verbrennungsröhren wird von wässrigen Lösungen zu leicht angegriffen, besitzt aber bei höheren Temperaturen eine größere Formbeständigkeit als die erwähnten anderen Jenaer Glassorten. Folgende Tabelle I gibt die durchschnittliche Differenz der Wägungen vor und nach dem Behandeln mit den Reagenzien in Millionstelgrammen an. Die Glassorten sind in der ersten Kolonne angegeben, in der zweiten die extremen Differenzen der Gewichte des Röhrchens nach dem Abwischen mit feuchtem Flanell und Rehleder,¹ in der dritten nach dem Behandeln mit doppeltnormaler Salpetersäure und in der vierten nach schwachem Glühen im Tiegelofen von Heräus.

Tabelle I.

Glassorte	Reinigung nach Pregl ¹	2 n HNO ₃	Glühen
Jenaer Normalglas..	+ 4 bis - 4	- 10 bis - 20	—
» Geräteglas ..	+ 4 » - 4	- 4 » - 6	—
Quarz durchsichtig .	+ 8 » - 8	- 6 » - 10	- 28 bis + 18

Daraus ergibt sich, daß das Jenaer Geräteglas für diese Zwecke das geeignetste ist. Die Inkonstanz der Wägungen mit Quarzgefäßen liegt wohl an deren elektrischen Eigenschaften.² Jedenfalls ist das Fällungsfilterröhrchen, da es eine

¹ Pregl, »Die quantitative organische Mikroanalyse«, 1917, p. 38.

² In der Arbeit von R. Strebing (Öst. Chem. Ztg., 1918, XXI, p. 71) ist nur kurz erwähnt, daß die Reinigung der Gefäße nach Pregl geschieht, nichts dagegen von den elektrischen Eigenschaften des Quarzes. Nach einer lebenswürdigen Privatmitteilung, deren Veröffentlichung mir Herr Dr. Strebing gestattet, gelangen ihm Versuche mit Quarzgefäßen nicht jedesmal und es zeigten merkwürdigerweise kürzlich benutzte neue Quarzgefäße eine große Inkonstanz des Gewichtes, deren Ursache er noch nicht ermitteln konnte.

größere Oberfläche hat als das Halogenfiltrerröhrchen von Pregl, etwas schwerer gewichtskonstant zu bekommen, ein Fehler, der aber durch eine Einwage von ungefähr einem Zentigramm und durch vorsichtige Wahl der Glassorte bei einiger Übung sehr verkleinert werden kann, wie die untenstehenden Analysen zeigen.

B. Das Fällungsfiltrerröhrchen.

Das benutzte Röhrchen kann man im wesentlichen durch Anblasen einer Kugel an das Filtrerröhrchen von Pregl¹ herstellen. Mit einem so erhaltenen Röhrchen, dem Schliff und

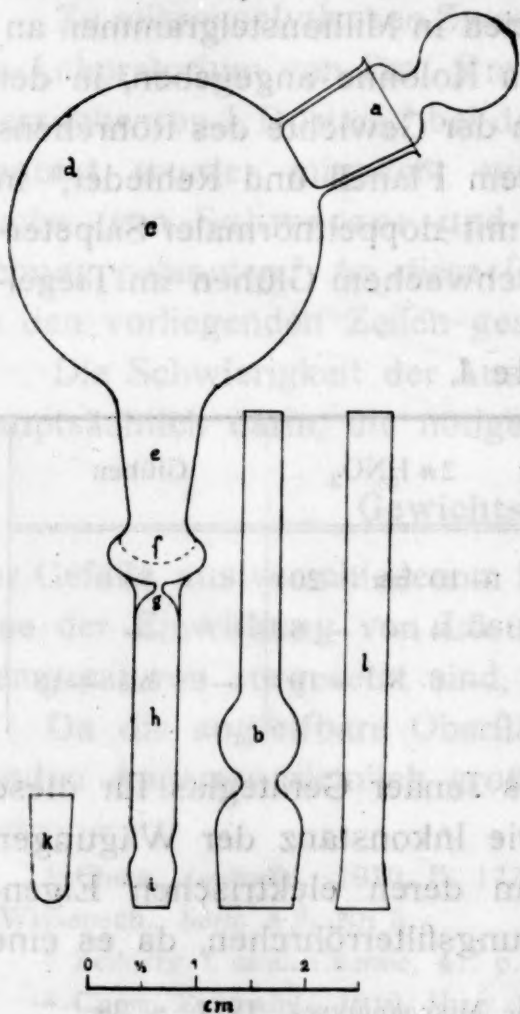


Fig. 1.

soll mit der des Stieles einen Winkel von 120° einschließen. Die Gestalt des Kelches und der Erweiterung ist so gewählt,

Stöpsel fehlten, konnte ich ohne weiteres einige Versuche ausführen. Ich will jedoch die nach mehreren Analysen als geeignetst befundene Form beschreiben.

In Fig. 1, die einen Schnitt durch das Fällungsfiltrerröhrchen darstellt, bedeutet *a* den Stöpsel, *b* das Luftfilter, *c* die Kugel, *d* den Fällungsraum, *e* den Kelch, *f* die Erweiterung, *g* die engste Stelle, *h* den Stiel, *i* den unteren Schliff, *k* die Schutzkappe und *l* das Ansatzrohr. Die Kugel hat einen Durchmesser von 3 cm; an einer Stelle, senkrecht zur Kugeloberfläche, ist ein 10 mm langer und 7 mm breiter Tubus mit eingeschliffenem Hohlstöpsel aufgesetzt. Die Achse des Tubus

¹ F. Pregl, l. c., p. 110, Fig. 23, neuere Form. — Glasbläser Haack in Wien, Garelligasse, hat mir einige solche Röhrchen aus Jenaer Geräteglas hergestellt.

wie es Pregl¹ angibt, nur ist hier der Kelch halb so lang als bei Pregl. Den anschließenden Stiel verkürzte ich um 5 cm, so daß er von der engsten Stelle an gemessen nur 3 cm lang ist. Wird er noch kürzer gemacht, so verliert das Röhrchen seine Handlichkeit. Man muß darauf dringen, daß der Glasbläser die engste Stelle nicht zu sehr trichterförmig nach unten zieht, da sonst der Asbest in den entstehenden konischen Raum durch die Saugwirkung hineingepreßt würde und das Filtrieren dann langsamer von statten ginge. Der weiteste und der engste Teil des Asbestraumes sollen nur 2 mm weit voneinander entfernt sein. Ungefähr $1\frac{1}{2}$ cm vor dem unteren Ende des Stieles ist dieser etwas verjüngt und trägt außen einen Schliff für die Schutzkappe, so daß das Röhrchen ganz verschlossen gewogen werden kann. Auf den nämlichen Schliff paßt das Ansatzrohr, das den Anschluß an die Pumpe vermittelt.

An dieser Stelle sei noch das Luftfilter erwähnt, das, mit Watte gefüllt, in den Tubus eingeschliffen ist und zum Abhalten von Staub und Flüssigkeitströpfchen dient. Durch die Anwendung des Ansatzrohres und des Luftfilters fällt jede Verunreinigung des Röhrchens mit Kork- und Kautschukteilchen weg. Das Ansatzrohr kann gegebenenfalls auch die Verbindung mit einem Gasentwicklungsapparat oder einem Gasometer herstellen. Mit einem Röhrchen aus Quarz Versuche anzustellen, war mir in der jetzigen Zeit nicht möglich. Das Gewicht des Röhrchens samt Stöpsel und Schutzkappe aus Glas beträgt 12 g. In horizontaler Lage kann man mit einer Flüssigkeitsmenge bis zu 4 cm³ arbeiten.

Zur Vereinfachung der Ausdrucksweise führe ich folgende Benennungen ein: Horizontale Lage des Röhrchens, wenn Tubus und Stiel symmetrisch nach oben gerichtet sind (Fig. 2); in dieser Lage befindet es sich beim Lösen, Füllen und Erwärmen. Vertikale Lage, wenn der Stiel nach unten zeigt (Fig. 1); in dieser Stellung nimmt man die Filtration vor.

¹ »Die quantitative organische Mikroanalyse«, 1917, p. 38.

Die Herstellung des Filterbodens

geschieht nach Pregl's Vorschriften.¹ Die Gewichtskonstanz des Asbestes² erreicht man am besten durch vorhergehende Reinigung mit Salzsäure und darauffolgendem kurzen Rotglühen in einem Tiegel. Vorher muß das Röhrchen, besonders die Innenfläche der Kugel, peinlichst entfettet werden, da man nur dann mit wenig Waschflüssigkeit alle Teile der Hohlkugel bescpülen kann. Weil sich die engste Stelle des Röhrchens leicht verstopft, besonders wenn es nicht ganz richtig geblasen ist, kann man nach Pregl eine Platinspirale benutzen; denselben Zweck erfüllt eine von vielen feinen Löchern durchbrochene kreisförmige Platinfolie, die etwas größer als das Lumen der engsten Stelle ist und auf die man in der Mitte einen Platindraht mit Gold senkrecht anlötet. Dieser Stiel des Platinschirmchens wird durch die engste Stelle durchgesteckt und verhindert ein seitliches Verschieben des Filterbodens.

Ich fülle das Röhrchen nicht so voll mit Asbest an, wie es Pregl³ tut, sondern komme mit etwa zwei Dritteln der Menge aus. Dadurch beschleunige ich den Temperatur- und Feuchtigkeitsausgleich vor der Wägung und das Filtrieren selbst, kann aber trotzdem z. B. den gefürchteten Niederschlag des oxalsauren Kalkes ohne Trübung filtrieren. Um den Asbest durch den Tubus in die Erweiterung des Kelches zu bringen, bediene ich mich einer Pinzette, eines gebogenen Glasstabes und hakenförmig gekrümmter Messingdrähte. Bei der Herstellung des Filterbodens hat man es ganz in der Hand, die Porenweite und die Asbestmenge dem zu filtrierenden Niederschlage anzupassen. Der Filterboden soll so dicht sein, daß ungefähr zwei Tropfen destillierten Wassers in der Sekunde beim leichten Ansaugen mit dem Munde durchsickern. Zu bemerken ist, daß nach der weiter unten besprochenen Waschung des Filterbodens mit Chromschwefelsäure dieser durchlässiger wird, so daß man ihn anfangs etwas fester machen kann, etwa durch starkes Saugen beim

¹ Ibid., p. 110 ff.

² Ich wandte gereinigten Goochtiegelasbest von Kahlbaum an.

³ Ibid., p. 110 ff.

Füllen oder durch Drücken mit dem Glasstabe; dieselbe Wirkung kann man natürlich auch durch neuerliches Aufgießen von aufgeschlemmtem Asbest erreichen.

Die Reinigung des Röhrchens und des Filterbodens nehme ich zuerst mit heißer Chromschwefelsäure vor, dann mit heißem Wasser, heißer Salpetersäure, wieder mit heißem Wasser und schließlich mit Alkohol. Nach dem Waschen mit Salpetersäure schalte ich ein 10 Minuten langes Ausdämpfen ein, indem ich Wasserdampf in das senkrecht gestellte Röhrchen durch eine feine Spitze einblase und gleichzeitig den Stiel mit der Saugleitung in Verbindung setze. Auf diese Weise werden die leichter löslichen Bestandteile der Oberfläche von Asbest und Glas entfernt, was besonders dann notwendig ist, wenn das Röhrchen vorher mit alkalischen Flüssigkeiten in Berührung war.

Will man die Gewichtskonstanz prüfen, so ist es zweckmäßig, als letzte Waschflüssigkeit diejenige zu nehmen, mit welcher der Niederschlag zuletzt gewaschen werden muß. Beim Ausspritzen bemerkt man mit der Lupe, wie viele feine Asbestfasern an den Wandungen infolge Oberflächenwirkung emporklettern; das darf kein Bedenken erregen, da ja auch diese Asbestteilchen mitgewogen werden und ich beobachtete, daß der Schliff des Tubus die Grenze dieser Bewegung ist. Beim Waschen trachtet man den Tubus nicht zu benetzen oder gar mit der Spritzflasche zu berühren.

Das Arbeiten mit dem Fällungsfilterröhrchen.

Das Trocknen des beschickten Röhrchens kann in jedem gut wirkenden Exsikkator vorgenommen werden. Will man höhere Temperaturen dabei einhalten, so benutzt man ein kleines Trockenschränkchen;¹ sein Fuß und seine Heizvorrichtung sind denen des Regenerierungsblockes von Pregl² nachgeahmt. Ein beweglicher Dackelbrenner² steht unter einer Metallplatte, die den Boden eines genieteten Blechkästchens

¹ Bezogen aus der Werkstätte für Feinmechanik und Apparatenbau. Fr. Fuhrmann, Graz, Waltendorf, Kernstockgasse 6.

² Pregl, l. c., p. 64, Fig. 14.

bildet. Dieses hat eine Grundfläche von $5 \times 8 \text{ cm}$, eine Höhe von 6 cm und wird oben von einem Deckel verschlossen. Für das Luftfilter, das Thermometer und den Stiel müssen passende Öffnungen vorhanden sein. Der Stiel des Röhrchens wird beim Trocknen durch einen Blasenähler mit der Pumpe verbunden. Mittels des Dackelbrenners lassen sich Temperaturen bis zu 130° mit der Mikroschraube genau regulieren. Bei dieser Temperatur ist das Trocknen in 5 bis 8 Minuten erreicht. Will man höher erhitzen, so stellt man irgendeinen anderen Brenner schräg unter das Kästchen oder man verwendet den später beschriebenen Kupferblock.

Die ersten zwei Wägungen. In 2 Minuten ist das Fällungsfilterröhrchen so weit abgekühlt, daß man dessen äußere Oberfläche zur Wägung reinigen kann. Dies geschieht mit feuchtem Flanell- und Rehlederlappen in gleicher Weise, wie Pregl seine Absorptionsapparate reinigt.¹ Bei den Glas-

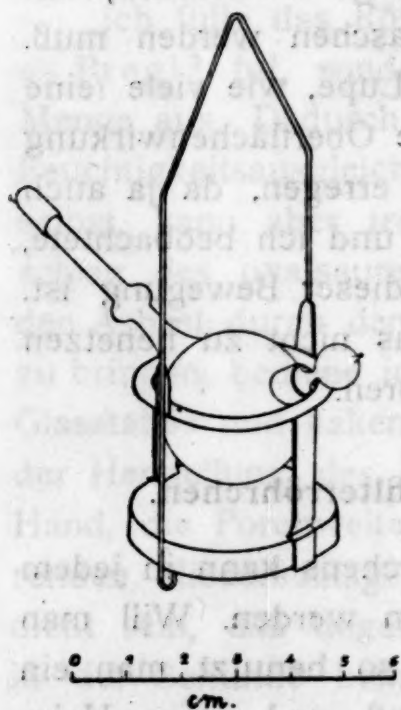


Fig. 2.

schliffen ist darauf zu achten, daß Flüssigkeitströpfchen vom feuchten Flanell nicht zwischen den Schliffstellen durch Kapillarkräfte erfaßt werden. Ich beobachtete 15 Minuten nach dem Abwischen schon Gewichtskonstanz, wenn dieselben Bedingungen eingehalten werden (Waschung, Temperatur, Trocknung, Zeit der Abkühlung usw.). Das gereinigte Röhrchen legt man in horizontaler Lage auf ein eigens hierzu verfertigtes Gestell. Dieses besteht im wesentlichen aus einem horizontal auf Füßen stehenden Wasserbadring, dessen innerer Durchmesser um $\frac{1}{2} \text{ cm}$ größer ist als der der Kugel. Auf der Wage wird das Fällungsfilterröhrchen am besten so befestigt, daß man es in horizontaler Lage auf einen Aluminiumring (Fig. 2) setzt und so die einzuwägende Substanz beim Ein-

¹ Ibid., p. 38 ff.

führen durch den Tubus nur auf den untersten Teil des Fällungsraumes zu liegen kommt. Der Aluminiumring steht mit zwei diametral liegenden Füßen auf der Wagschale, während die beiden anderen nach oben umgebogen sind und sich an die Bügel der Wagschale anlegen. Dieser Ring ist gegen ein Aluminiumblechstück austariert.

Was das Arbeiten mit der Kuhlmannwage anbelangt, so findet man im zweiten Kapitel des zitierten Buches von Pregl darüber bekanntlich Aufschluß. Um elektrische Ladungen im Wagenkasten auszugleichen, ist es beim Arbeiten mit Quarzgeräten empfehlenswert, in das Innere der Wage ein Stück Uranpechblende zu legen.

Das Lösen. Sobald sich die Substanz im Röhrchen befindet, darf dessen horizontale Lage bis zum Filtrieren nicht mehr verändert werden. Wenn beim Lösen oder Erhitzen Blasenentwicklung zu gewärtigen ist, steckt man durch den Tubus ein birnförmiges Glasrohrstück hinein, das schlecht in die Öffnung paßt, damit dazwischen Luft infolge Wärmeausdehnung oder Gasentwicklung entweichen kann.

Um die Reagenzien frei von trübenden Teilchen anzuwenden, bringt man sie (z. B. tagsvorher) in Probierröhrchen, in die man Pipetten einlegt, die so geblasen sind, daß deren Spitze den Boden des Röhrchens nicht erreicht, wenn die Pipettenkugel auf dem Rande des Probierröhrchens aufsitzt. Es ist bequem, sich mehrere solche Pipetten mit langen Stielen anzufertigen und in halbe Kubikzentimeter zu teilen. Um sicher vor Verunreinigungen durch Kork- und Kautschukteilchen zu sein, verwende ich Spritzflaschen (mit eingeschlifenen Glasstöpseln), die $\frac{1}{4}$ l fassen und deren Spitzen nicht wie meistens, abwärts, sondern wagrecht gebogen sind; auch muß die Spitze so fein sein, daß der Strahl des kalten Wassers ungefähr 3 cm nach dem Austritt aus der Spitze in Tropfen zerfällt. Will man das Fällungsfilterröhrchen über freier Flamme erhitzen, so faßt man es mit dem Stiel nach oben und bewegt es schaukelnd über einer Mikroflamme. Als Luftbad eignet sich das oben beschriebene Trockenkästchen. Ist ein Erhitzen am Wasserbad notwendig, so nimmt man dessen kleinsten Ring — die Kugel soll eben noch durch-

gesteckt werden können — und feilt an zwei gegenüberliegenden Stellen je eine Kerbe für Tubus und Kelch ein. Soll länger erhitzt werden, ohne die Flüssigkeit einzuengen, so wird in das unten birnförmig zugeschmolzene Glasstück, das im Tubus steckt, ein dünnes Röhrchen hineingeschoben, durch das man Kühlwasser einleitet. Dies stellt eine Art Rückflußkühlung dar. Für stärkeres Erhitzen wende ich einen Regenerierungsblock von Pregl¹ an, den ich folgenderweise abänderte; die größere Rinne des Kupferblockes wird an jener Seite, an der sich nicht die Bohrung für das Thermometer befindet, am Ende halbkugelförmig ausgefeilt, so daß ungefähr die Hälfte der Glaskugel darinnen Platz hat. Ihre andere Hälfte wird von einem feinmaschigen Kupferdrahtnetz eng umschlossen, welches an der unteren Kupferplatte befestigt ist und die Wärmeleitung fördert. Ratsam ist es, den Glasapparat vor dem Trocknen und Erhitzen mit einem feuchten Flanellappen abzuwischen, da sonst vorhandene Unreinlichkeiten leicht festbrennen.

Das Eindampfen kann man auf dem Wasserbad vornehmen, wenn dessen Temperatur genügt; sonst greift man zum Trockenschrank oder Regenerierungsblock. Zur Beschleunigung bläst man filtrierte Luft durch ein fein ausgezogenes Glasrohr in den oberen Teil der Kugel. Das Eindampfen von ungefähr 3 bis 4 cm^3 Flüssigkeit nimmt am Wasserbad höchstens eine halbe Stunde in Anspruch. Statt in die Lösung

Gase einzuleiten, läßt man sie darüberstreichen. Zu diesem Ende setzt man das Luftfilter auf den Tubus und verbindet es mit dem Gasentwicklungsapparat; das Gas entweicht durch den Filterboden aus dem Röhrchen. Zeitweiliges Schaukeln des Apparates begünstigt die Diffusion des Gases durch die verhältnismäßig große Oberfläche der Flüssigkeit. Das

Dekantieren und Auswaschen des Niederschlages kann gleichfalls mit diesem Apparat leicht vorgenommen werden. Dem Filtrieren ziehe ich, wenn kein zwingender Grund vorhanden ist, wie merkliche Löslichkeit des Niederschlages in der Waschflüssigkeit, das Dekantieren unter

¹ Ibid., p. 64, Fig. 14.

Absaugen vor. Dies geht mit der weiter unten beschriebenen Absaugevorrichtung leicht vonstatten. Dabei läßt sich der Niederschlag besser auswaschen, auch kann er gegebenenfalls in der Kugel gelöst und nochmals gefällt werden. Überhaupt ist das Prinzip der doppelten Fällung in diesem Apparat

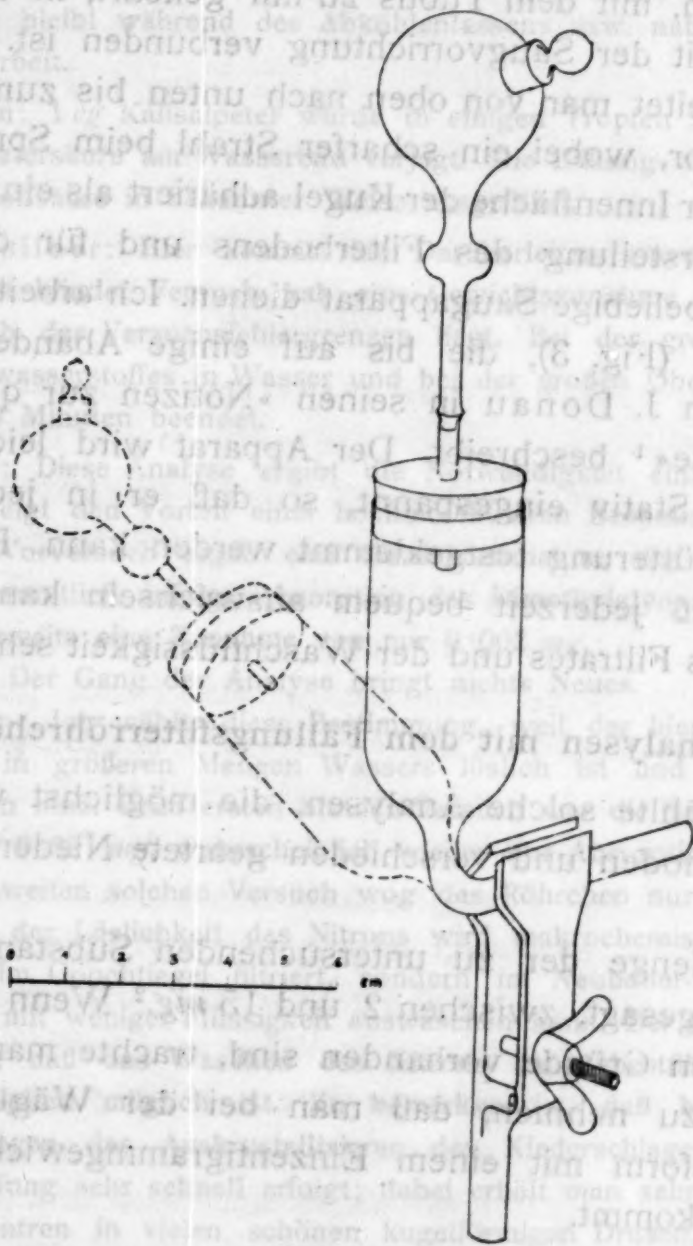


Fig. 3.

leicht und mit Erfolg anwendbar. Die Drehung des Röhrchens aus der horizontalen in die vertikale Lage muß beim Dekantieren allmählich vor sich gehen. Nach dem Dekantieren spült man die ganze Innenfläche des Röhrchens mit möglichst wenig Wasser ab. Will man heiß waschen, so hält man die Kugel über eine Mikroflamme. Auch die letzte Waschflüssigkeit kann

man abgießen, während der Niederschlag im Fällungsraum haften bleibt. Dadurch wird der Filterboden geschont, ist leichter zu reinigen und öfter verwendbar.

Das Filtrieren und der Saugapparat. Wenn ich den ganzen Niederschlag aufs Filter bringen will, so stecke ich das Röhrchen, mit dem Tubus zu mir gekehrt, in das Ansatzrohr, das mit der Saugvorrichtung verbunden ist. Beim Abspülen schreitet man von oben nach unten bis zum untersten Kelchteile vor, wobei ein scharfer Strahl beim Spritzen nicht so gut an der Innenfläche der Kugel adhärirt als ein schwacher. Für die Herstellung des Filterbodens und für das Saugen kann jeder beliebige Saugapparat dienen. Ich arbeite mit einer Vorrichtung (Fig. 3), die bis auf einige Abänderungen im wesentlichen J. Donau in seinen »Notizen zur quantitativen Mikroanalyse«¹ beschreibt. Der Apparat wird leicht drehbar auf einem Stativ eingespannt, so daß er in jeder Stellung ohne Erschütterung festgeklemmt werden kann. Da man das Auffanggefäß jederzeit bequem auswechseln kann, wird die Prüfung des Filtrates und der Waschflüssigkeit sehr erleichtert.

Analysen mit dem Fällungsfilterröhrchen.

Ich wählte solche Analysen, die möglichst verschiedene Arbeitsmethoden und verschieden geartete Niederschläge vorführen.

Die Menge der zu untersuchenden Substanz schwankt, wie schon gesagt, zwischen 2 und 15 mg.² Wenn keine widersprechenden Gründe vorhanden sind, trachte man so viel als Einwage zu nehmen, daß man bei der Wägung der Bestimmungsform mit einem Einzentigrammgewicht und dem Reiter auskommt.

Silber: Diese Analyse führt uns zum Typus eines käsigen Niederschlages und zeigt das Lösen eines Metalles im Fällungsfilterröhrchen. Ein blinder Versuch wurde hier unterlassen, da die Reinigung des Filterbodens mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol wiederholt vorgenommen worden war, wobei das Röhrchen gewichtskonstant blieb. Silberdraht von Heräus

¹ Monatsh. f. Chemie, XXXVI, p. 381 (1915).

² Es wird also teils nach dem »Milli-«, teils nach dem »Zentigrammverfahren« gearbeitet. Vgl. F. Emich, B. B., 43, p. 29 (1910).

wurde in Salpetersäure gelöst, dann die Lösung abgekühlt, der Niederschlag nach Fällung mit Salzsäure dreimal mit kaltem, etwas salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol unter jedesmaligem Dekantieren gewaschen. Ungefähr 13 Minuten nach dem Trocknen bestimmte ich die Nullage der Wage und nach weiteren 2 Minuten das Gewicht des Fällungsfilterröhrchens. Die Prüfung, ob alles gefällt oder ausgewaschen ist, geschieht wie bei Makroanalysen. In 1 Stunde ist die ganze Bestimmung samt den Wägungen beendet; dabei bleibt während des Abkühlenlassens usw. natürlich auch Zeit für andere Arbeit.

Kalium: 1 cg Kalisalpeter wurde in einigen Tropfen Salzsäure gelöst und die Salpetersäure am Wasserbad verjagt. Die Fällung wurde mit Platinchlorwasserstoffsäure in bekannter Weise ausgeführt.

Quecksilber: Hier kommt das Darüberleiten eines Gases in Anwendung. Ein blinder Versuch gab eine Gewichtszunahme von 0.003 mg, was innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegt. Bei der großen Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes in Wasser und bei der großen Oberfläche war die Fällung in 10 Minuten beendet.

Nickel: Diese Analyse ergibt die Notwendigkeit eines blinden Versuches und zeigt den Vorteil einer hochmolekularen Bestimmungsform. Der erste blinde Vorversuch ergab eine Gewichtszunahme des Röhrchens um 0.011 mg (vermutlich infolge Absorption des Dimethylglyoxims durch den Asbest), der zweite eine Zunahme von nur 0.002 mg.

Chlor: Der Gang der Analyse bringt nichts Neues.

NO₃-Ion: Ich wählte diese Bestimmung, weil der hier vorkommende Niederschlag in größeren Mengen Wassers löslich ist und mit Eiswasser gekühlt werden muß. Beim ersten blinden Versuch war die Gewichtszunahme des Röhrchens 0.021 mg, wahrscheinlich wieder eine Absorptionserscheinung. Nach einem zweiten solchen Versuch wog das Röhrchen nur um 0.003 mg mehr. Wegen der Löslichkeit des Nitrons wird makrochemisch der Niederschlag nicht im Goochtiiegel filtriert, sondern im Neubauer-Platintiegel, in welchem man mit weniger Flüssigkeit auswaschen kann. Der mikrochemische Versuch zeigt, daß das Waschen des Nitrons am Asbestfilter mit 2 bis 2.5 cm³ Flüssigkeit möglich ist. Zu bemerken ist, daß bei so kleinen Flüssigkeitsmengen das Auskrystallisieren des Niederschlages infolge der raschen Abkühlung sehr schnell erfolgt; dabei erhält man sehr feine Nadeln, die um Impfzentren in vielen schönen kugelförmigen Drusen, ähnlich den Schimmel- oder Bakterienkulturen, auskrystallisieren, jedoch die unangenehme Eigenschaft haben, an den Glaswänden emporzusteigen. Das rasche Abkühlen kann vermieden werden, wenn man die zu fällende Lösung am Mikrobrenner fast zum Sieden erhitzt und das Reagens aus der Pipette, deren bauchige Erweiterung man ebenfalls vorher erwärmt hat, im warmen Luftraum oberhalb eines Brenners zusammenfließen läßt. Dann stellt man das Röhrchen über eine warme Asbestplatte, breitet ein Seidentuch darüber und läßt langsam erkalten. Nach einer halben Stunde wird das Röhrchen in einer Porzellanschale mit Eiswasser gekühlt, mit einem Tuche umhüllt, unter

starkem Saugen filtriert und rasch mit möglichst wenig Wasser von 0° ausgewaschen. Auf diese Weise erhält man schöne große Nadeln, die sich leicht auswaschen lassen.

Silber neben Kupfer: Zu einer gewogenen Menge von Silber — nach Stas gereinigt — fügte ich reines Kupfersulfat hinzu und bestimmte das Silber wie oben.

Kalium neben Natrium: Diese häufige Trennung führte ich mit ungefähr 1 cg Kalisalpeter und der ähnlichen Menge Kochsalzes aus. Die Salpetersäure muß, wie oben angegeben, vertrieben werden.

Die Resultate dieser Analysen sind aus der untenfolgenden Tabelle II ersichtlich.

C. Das Schleudern.

Der Vorteil des Schleuderns liegt hauptsächlich darin, daß man Flüssigkeit weder umgießen noch filtrieren muß, wobei leicht Verluste entstehen können, die besonders beim mikrochemischen Arbeiten die Fehler vergrößern; ferner darin, daß der Niederschlag reiner erhalten wird als beim gewöhnlichen Waschen am Filter. Jedes Niederschlags- teilchen wird im Sedimenterröhrchen mit dem Glasstabe in der Waschflüssigkeit aufgewirbelt und so viel gleichmäßiger und wirksamer vom Waschwasser umspült als am Filter. Außerdem vermeidet man das Wägen und Veraschen eines Filterpapiere, benötigt keinen Asbest, dessen Gewichtskonstanz nicht immer leicht zu erreichen ist und gewinnt Zeit.

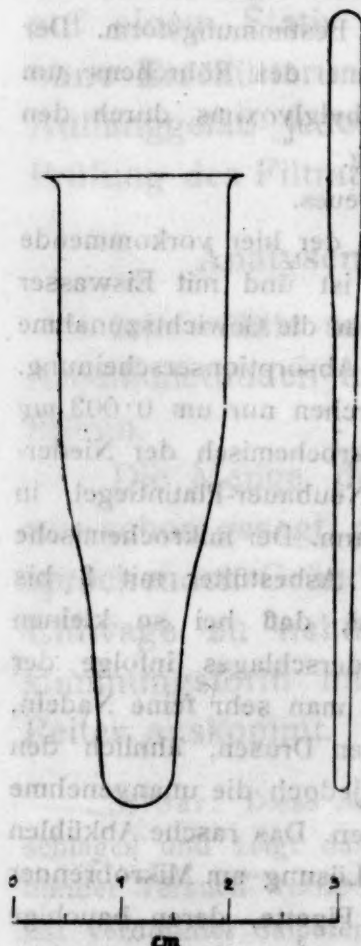


Fig. 4.

Das Sedimenterröhrchen

ist in Fig. 4 abgebildet und wiegt, aus Glas hergestellt, 4 bis 5 g bei einem Fassungsraum von 4 bis 5 cm^3 . Es ist notwendig, daß die Spitze des Röhrchens die angegebene Gestalt hat. Ein zu enges Lumen der Spitze beeinträchtigt das Eindampfen, Einleiten von Gasen und

Auswaschen des Sedimentes. Verjüngt sich die Spitze jedoch zu wenig, so läuft man Gefahr, den zu Boden geschleuderten Niederschlag beim Abpipettieren der Mutterlauge aufzuwirbeln. Die Umbördelung des Randes soll nicht zu stark sein, aber doch so, daß das Röhrchen nicht durchfallen kann, wenn man es in einen passenden Kupferring oder in ein Platindreieckchen hineinsteckt.

Mit dem Röhrchen wird ein hohler Glasstab mitgewogen, den man sich nach obiger Abbildung aus einem dünnwandigen engen Glasrohr herstellt. Er darf nie mit den bloßen Fingern, sondern nur mit einer reinen Schieberpinzette¹ angefaßt werden. Die Röhrchen liegen auf einem Gestell, ähnlich wie man sie für Federhalter benutzt.²

Das Arbeiten mit dem Sedimenterröhrchen.

Das Reinigen und Trocknen dieses Röhrchens wird genau so durchgeführt wie beim Fällungsfilterröhrchen. Dasselbe gilt für die Reagenzien und Spritzflaschen, für das Lösen und

Wägen. Ein U-förmig gebogener Aluminiumdraht, der flach auf der linken Wagschale liegt, verhindert während des Wägens das Herabrollen des Röhrchens von der Schale und ist mit einer Spirale derselben Drahtsorte austariert. Man faßt das Röhrchen mit einer Messingpinzette an, ähnlich einem Eprouvettenhalter. Die Gabel zum Anfassen und die Haken am Wagengehänge, wie sie Pregl³ empfiehlt, eignen sich für das Spitzröhrchen nicht. Auch hier erhält jedes dieser Röhrchen samt zugehörigem Stab ein mit Feinschrot gefülltes Tarafläschchen, dessen Oberfläche möglichst gleich groß sein soll mit der des zu wägenden Glaskörpers; dadurch wird die Wasserhaut auf beiden Seiten der Wage gleich schwer.

Das Erhitzen kann man entweder am Wasserbad vornehmen, indem das Spitzröhrchen in einen geeigneten Kupferring hineingesteckt wird, oder auf dem Sandbad, schräg in

¹ Donau, Arbeitsmethoden der Mikrochemie, p. 52, Fig. 23, oder Monatsh. f. Chemie, 32 (1911), Fig. 3, p. 1121.

² Pregl, l. c., p. 38.

³ Ibid., p. 40.

gesiebten Sand gelegt. Schwer schmelzbare Röhrchen glüht man am besten im Heräus-Tiegelofen. Anstatt des

Einleitens von Gasen genügt wie beim Fällungsfilterröhrchen ein Darüberleiten des filtrierten Gases mittels einer knapp über dem Flüssigkeitsspiegel gehaltenen Glasrohrspitze. Durch zeitweiliges Umrühren mit dem Glasstabe kann man das Arbeiten beschleunigen. Diesen spült man natürlich jedesmal, wenn man ihn aus dem Röhrchen herausgenommen hat, mit Wasser ab und klemmt ihn samt der Schieberpinzette auf ein Stativ fest.

Das Auswaschen des Niederschlages geschieht dreibis viermal; wenn man die Mutterlauge nach dem Schleudern bis auf 10 mm Flüssigkeitshöhe abpipettiert hat, so ist das Verhältnis der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge zur zurückgebliebenen jedesmal 30 : 1, d. h. nach viermaligem Waschen gleich $30^4 : 1$ oder 810.000 : 1; mit anderen Worten, der Niederschlag ist praktisch rein, wenn man z. B. eine doppelt-normale Lösung eines Salzes vom Molekulargewicht 100 angewandt hat. Die Versuche ergaben auch beim vierten Auswaschen stets Waschflüssigkeiten von genügender Reinheit. Während des Auswaschens rührt man mit dem (von der Pinzette gehaltenen) Glasstab öfter um und entfernt diesen nach dem Abspülen mit wenig Wasser aus dem Röhrchen. Zur Trennung des ausgewaschenen Niederschlages von der Flüssigkeit bedient man sich einer

Zentrifuge. Ich benutzte eine solche mit elektrisch angetriebener Achse, die 2800 Umdrehungen in der Minute macht. Die Drehpunkte der Metallhülsen haben voneinander 11 cm Abstand. Die Dauer des Schleuderns richtet sich nach der Größe und nach dem spezifischen Gewichte der Niederschlagsteilchen; mehr als 2 Minuten waren bei den untenstehenden Analysen fast nie erforderlich. Die Zentrifuge soll allmählich in und außer Gang gesetzt werden, da man sonst keine ebene Sedimentoberfläche erhält.¹ Selbstverständlich kann man mit mehrarmigen Zentrifugen mehrere Sedimentierungen

¹ Hamburger, Biochem. Zeitschr., 1915, 71, p. 415, und Z. f. anal. Chemie, Bd. 56, p. 95.

gleichzeitig vornehmen und so Zeit ersparen. Das Abhebern der Flüssigkeit besorgt ein gewöhnlicher

Aspirator in Verbindung mit einer Pipette, die 6 bis 10 cm^3 faßt. Sie ist mittels eines Dreiweghahnes mit jenem so verbunden, daß man nach Belieben entweder saugen oder Luft in die Pipette einlassen kann. Durch Klemmen ist sie senkrecht befestigt und durch gutes seitliches Licht gegen einen passenden Hintergrund beleuchtet. Ihre Spitze ist 10 cm lang ausgezogen; die Mündung darf aber nicht zu eng sein, da sonst beim Absaugen zu heftige Strömungen in der Flüssigkeit entstünden, die das Sediment mitreißen könnten. Vor dem

Abpipettieren überzeugt man sich, ob die Flüssigkeit klar ist, indem man das Röhrchen im Lichtfelde gegen weißes oder schwarzes Glanzpapier betrachtet. Ist die Flüssigkeit noch trübe, so zentrifugiert man nochmals. Hierauf hebt man das Röhrchen mit einem Epruvettenhalter gegen die eingespannte Pipette vorsichtig hinauf, so daß deren Spitze in die Flüssigkeit eintaucht und ungefähr 10 mm über dem Sediment zu stehen kommt. Bei behutsamem Öffnen des Hahnes saugt der Aspirator die Flüssigkeit langsam ab. An der Außenseite der Pipette haftende Teilchen des Niederschlages, die man bei seitlicher Beleuchtung rasch wahrnimmt, müssen gleich mit wenig Wasser in das Röhrchen abgespritzt werden; war jedoch die Pipette gut entfettet und vor dem Absaugen mit Alkohol benetzt, so beobachtete ich sehr selten ein Haftenbleiben von Niederschlagsteilchen. Bemerkt man beim Beleuchten der Pipette Trübungen oder Niederschlagsflocken in der Flüssigkeit — bei vorsichtigem Arbeiten leicht zu vermeiden —, so läßt man diese aus der Pipette in das Röhrchen zurücklaufen, spült mit wenig Wasser nach und schleudert von neuem.

Auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen oft auch nach dem Schleudern kleine Niederschlagsmengen, die auch durch wiederholtes Zentrifugieren infolge der Oberflächenspannung nicht zu Boden gebracht werden können. Wenn an der Pipette ein kleiner Wasser- oder Alkoholtropfen

hängt,¹ so fliehen beim Eintauchen der Spitze in die Flüssigkeit die schwimmenden Partikelchen von der Spitze weg gegen die Wandung des Röhrchens und bleiben, sobald das Flüssigkeitsniveau sinkt, an der Wand kleben. Bei der nächsten Waschung werden auch diese Teilchen vom Waschwasser gespült und schließlich ebenfalls mitgewogen. Durch Drehen des Hahnes läßt man die abgeheberte Flüssigkeit in ein Probierröhrchen abfließen, um sie auf ihre Reinheit zu prüfen. Wassertropfen kann man nach Belieben an der Pipettenspitze ein- und austreten lassen, indem man die Erweiterung der Pipette anbläst oder mit der Handfläche erwärmt. Ein Aufwirbeln des Niederschlages, wie es H. G. Parker² erwähnt, ist bei diesen Versuchen nicht vorgekommen.

Das Prinzip der doppelten Fällung kann auch bei dieser Methode gut angewendet werden.

Das nach dem Abhebern zurückbleibende Waschwasser wird (gegebenenfalls nach Verdrängen mit Alkohol) im Trockenschrank oder Regenerierungsblock (s. o.) bei der vorgeschriebenen Temperatur entfernt.

Analysen mit dem Sediterröhrchen.

Auch bei dieser Methode wählte ich wieder solche Analysen, bei denen Niederschläge von verschiedenen Eigenschaften und Fällungsweisen vorkommen.

Kalium bestimmte ich nach der Perchloratmethode von Schlösing-Wense.³

Calcium: Es wurde ungefähr 1 cg reines CaCO_3 mit verdünnter Salzsäure im schräg gehaltenen Röhrchen gelöst, erhitzt, bis die Kohlensäure entfernt war und mit etwas Ammonacetat versetzt. Nun fällte ich mit heißer Ammonoxalatlösung, kühlte langsam ab, um größere Krystalle zu erhalten; der weitere Gang der Analyse ist bekannt.

Barium wurde mit Ammonchromat gefällt.

Quecksilber: Ich löste ungefähr 7 mg reinen Sublimats in Wasser auf und leitete in schräger Stellung des Spitzröhrchens unter wiederholtem

¹ Pregl, l. c., p. 121.

² Chem. Zentralbl., 1909, II, p. 382. Orig.: Journ. Am. Chem. Soc., 31, p. 549–558.

³ Z. f. angew. Chemie, 1892, p. 233.

Umrühren H_2S darüber. Vor dem Auswaschen kann man etwa mitgefällten Schwefel durch Digerieren mit einer Natriumsulfitlösung am Wasserbad lösen.

Kupfer wurde nach Reduktion mit Schwefeldioxyd als Rhodanür gefällt.

Chlor bestimmte ich in sublimiertem Chlorammonium in bekannter Weise.

SO_4 -Ion: Wenn man graduierte Pipetten verwendet, können bei der Fällung des Bariumsulfates die vorgeschriebenen Konzentrationen beider Lösungen leicht genau eingehalten werden.

Kalium neben Natrium: Die Bestimmung wurde ebenso wie bei der oben erwähnten Kaliumanalyse ausgeführt, nur wurden zum Kaliumsalz noch einige nichtgewogene Kryställchen eines Natriumsalzes und dementsprechend mehr Perchlorsäure zugesetzt. Die abgeheberten Flüssigkeitsmengen können quantitativ gesammelt und nach dem Einengen weiter untersucht werden.

Calcium neben Magnesium: Der Gang dieser Analyse ist analog der beschriebenen Calciumoxalatbestimmung; ich setzte nur Magnesiumchlorid und genügend Ammonoxalat hinzu.

Die Analysenresultate sind in der Tabelle III verzeichnet.

D. Zusammenfassung.

Die vorliegende Abhandlung gibt zwei Methoden an, nach denen Gewichtsbestimmungen von Niederschlägen bei einer Einwage 2 bis 15 mg mit hinreichender Genauigkeit ausgeführt werden können.

Beide Methoden erfordern außer der mikrochemischen Kuhlmannwage nur ganz einfache Apparate, die man sich gegebenenfalls selbst herstellen kann. Zum Blasen der Röhrchen eignen sich nur chemisch sehr widerstandsfähige Gläser, wie Jenaer Geräteglas.

In beiden Fällen benötigt man für die gesamte Analyse ein einziges Glasgefäß. Für jede Analyse genügen daher, wie bei einer Rückstandsbestimmung, drei Wägungen (leeres Gefäß, Gefäß mit Substanz und Gefäß mit Bestimmungsform). Bei der ersten Wägung tariert man das leere Röhrchen gegen ein mit Feinschrot gefülltes Fläschchen aus, so daß diese Tara um etwa 1 bis 2 mg leichter wird als das Röhrchen selbst. Die Gewichtsbestimmung des leeren Gefäßes nimmt man dann lediglich mit dieser Tara und dem Reiter vor.

Hierauf wägt man in dieses Gefäß so viel von der zu untersuchenden Probe ein, daß man weder von der Einwage noch später von der Bestimmungsform mehr als 1.8 mg erhält. Es sind also zu sämtlichen drei Wägungen keine anderen Gewichtsstücke notwendig als die Tara, ein Einzentigrammgewicht und der Reiter. Natürlich kann auch (vgl. die Beleganalysen) mit größeren Mengen gearbeitet werden.

Beide Wege haben den Vorteil, daß infolge des Mitwägens des Fällungsgefäßes ein Haftenbleiben des Niederschlages an den Gefäßwänden keinen Fehler verursachen kann.

Bei der ersten Methode verwendet man ein modifiziertes Filterröhrchen von Pregl, an dem eine Kugel mit einem Tubus angeblasen ist. In diesem Röhrchen wird die Substanz gewogen, gelöst und gefällt, hierauf durch die Asbesteinlage filtriert, der Niederschlag darin getrocknet und gewogen. Man nimmt also sämtliche chemische Operationen, die der Gang der Analyse vorschreibt, in diesem Gefäße vor.

Ähnlich auch bei der zweiten Methode. Ihr Wesen liegt darin, daß man zur Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit diesen mit der Zentrifuge in einem Spritzröhrchen zu Boden schleudert und die darüberstehende Lösung abhebert. Man weicht dadurch einer Filtration aus, die infolge der mangelhaften Gewichtskonstanz und Dichtigkeit des Filters leicht Fehler mit sich bringen kann. Auf diese Art ist die Trennung von Lösung und Niederschlag leicht und sicher ausführbar.

Tabelle II.

Analysen mit dem Fällungsfilterröhrchen.

Einwäge in Milligramm	Bestimmungsform in Milligramm	Gesucht	Prozente		Fehler
			Gefunden	Berechnet	
Na Cl	1.585	Ag Cl	3.885	60.64	60.65
"	5.872	"	14.451	60.88	60.65
"	11.660	"	28.626	60.63	60.65
"	7.152	"	17.503	60.54	60.65
"	6.228	"	15.318	60.83	60.65
Ag	3.918	"	5.189	99.72	99.98
"	3.328	"	4.412	99.82	99.98
"	15.601	"	20.643	99.63	99.98
"	15.605	"	20.697	99.87	99.98
Ag neben Cu SO ₄	13.843	"	18.337	99.74	99.98
KNO ₃	11.760	Nitronfällung	43.348	60.93	61.3
"	13.902	K ₂ Pt Cl ₆	33.321	38.59	38.67
KNO ₃ neben Na Cl	9.122	"	22.950	38.56	38.67
Hg Cl ₂	9.906	Hg S	8.521	74.14	73.83
"	8.495	"	7.293	74.00	73.83
Ni (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ + 6 aq	2.908	Oxim	2.038	14.23	14.87
"	3.405	"	2.424	14.46	14.87
"	4.436	"	3.390	14.35	14.87

Tabelle III.
Analysen mit dem Sedimenterröhrchen.

Einwäge in Milligramm	Bestimmungsform in Milligramm	Gesucht	Prozente		Fehler
			Gefunden	Berechnet	
NH ₄ Cl	Ag Cl	Cl	66.64	66.27	+ 0.37
"	"	"	66.33	66.27	+ 0.06
KBr	KClO ₄	K	33.40	32.90	+ 0.50
"	"	"	33.29	32.90	+ 0.39
KBr neben Na Cl	"	"	33.37	32.90	+ 0.47
Ca CO ₃	CaC ₂ O ₄ + 1 aq	Ca	40.08	40.00	+ 0.08
"	"	"	39.98	40.00	- 0.02
Ca CO ₃ neben Mg Cl ₂	"	"	40.17	40.00	+ 0.17
Ba Cl ₂	Ba Cr O ₄	Ba	65.67	66.0	- 0.33
"	"	"	65.77	66.0	- 0.23
"	Ba SO ₄	SO ₄	54.75	55.17	- 0.42
K ₂ SO ₄	"	"	55.12	55.49	- 0.37
Na NH ₄ SO ₄ + 2 aq	Hg S	Hg	74.91	74.92	- 0.01
Hg Cl ₂	"	"	74.95	74.92	+ 0.03
"	Cu (CNS)	Cu	25.26	25.46	- 0.20
Cu SO ₄ + 5 aq	"	"	25.41	25.46	- 0.05
"	"	"	25.61	25.46	+ 0.15
"	"	"			

¹ Resultat einer Makrobestimmung.